



"Détection de l'aptitude réactionnelle des méthylènes actifs chez les nitriles phénylacétiques."

Piroux, Marcel

Document type : *Thèse (Dissertation)*

Référence bibliographique

Piroux, Marcel. *Détection de l'aptitude réactionnelle des méthylènes actifs chez les nitriles phénylacétiques..* Prom. :

LV 8993

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE

**Détection de l'aptitude réactionnelle des
"Méthylènes Actifs",
chez les nitriles phénylacétiques**

Dissertation originale présentée pour l'obtention
du grade de Docteur en sciences

par
Marcel PIRAUX
Aspirant du F. N. R. S.

FIRME L. WOUTERS
LOUVAIN

Février 1959

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
LABORATOIRE DE CHIMIE GENERALE

**Détection de l'aptitude réactionnelle des
"Méthylènes Actifs",
chez les nitriles phenylacétiques**

Dissertation originale présentée pour l'obtention
du grade de Docteur en sciences

par

Marcel PIRAUX

Aspirant du F.N.R.S.

FIRME L. WOUTERS
LOUVAIN

Février 1959



EXAMINATEURS

Messieurs les Professeurs : P. PUTZEYS,
J. VERHULTS,
J. JUNGERS,
G. SMETS,
A. BRUYLANTS.

Thèse annexe :

L'effet ortho est-il stérique ou polaire ?

Que Monsieur le Professeur A. Bruylants
trouve ici les remerciements pour les suggestions
pertinentes et les judicieux conseils qu'il m'a
prodigués et pour l'intérêt constant avec lequel
il m'a dirigé tout au cours de mes études.

Ma reconnaissance et ma gratitude vont
au Fonds National de la Recherche Scientifique
qui m'a fait bénéficier d'un mandat d'aspirant.

SOMMAIRE

Résumé	4
Introduction	5
Première partie :	
§ 1. Etude spectrographique des nitriles chlorophényl- acétiques	6
§ 2. Synthèse des composés cyanostilbéniques correspon- dants	12
Deuxième partie :	
Détermination de l'aptitude réactionnelle des nitriles phénylacétiques par compétition	17
Troisième partie :	
Synthèse des matières premières	27
Bibliographie	35

RESUME

Ce travail est consacré à l'étude de la relation entre l'acidité et la réactivité du groupement cyanométhylène dans une série de nitriles chlorophénylacétiques.

Les nitriles étudiés sont :

le dichloro-3,4 phénylacétique (I), le chloro-4 phénylacétique (II), le chloro-3 phénylacétique (III), le dichloro-2,4 phénylacétique (IV), le chloro-2 phénylacétique (V), le trichloro-2,4,6 phénylacétique (VI) et le dichloro-2,6 phénylacétique (VII).

La réactivité relative des nitriles est déterminée par spectrophotométrie UV en milieu neutre et en milieu alcalin. On constate qu'un chlore en para l'exalte tandis qu'il la déprime en ortho.

Les condensations de ces nitriles avec des aldéhydes benzoïque et para diméthylamino-benzoïque sont en bon accord avec les résultats prévus par la détection spectrophotométrique. Le nitrile VI présente cependant une "inversion d'aptitude réactionnelle".

A partir d'un certain degré de réactivité tous les nitriles ont un taux de transformation identique : leur réaction avec les aldéhydes est quantitative et instantanée bien que leur réactivité respective soit différente. Une série de nitriles de forte réactivité a été étudiée par compétition. Elle a permis d'établir les vitesses relatives des condensations et de classer les nitriles par ordre de réactivité relative ou mieux, dans certains cas, par ordre d'acidité relative.

INTRODUCTION

Dans le cadre des travaux déjà présentés (1), nous nous sommes attachés à l'étude de l'influence du chlore chez les nitriles chlorophénylacétiques dont Chardonnens (2) avait précédemment démontré qu'il agissait, quelque soit sa position dans le noyau, comme activant du groupe méthyle chez les nitotoluènes.

Les méthodes utilisées à cet effet ont été la détermination spectrographique de la réactivité des méthylènes, l'établissement des taux de transformation dans les condensations carbonyliques et enfin, les compétitions entre nitriles vis-à-vis des aldéhydes.

PREMIERE PARTIE

§ 1. Etude spectrographique des nitriles chlorophenylacétiques.

Les nitriles ont été soumis à une étude spectrographique u. v. en milieu neutre et en milieu alcalin dans les conditions rigoureuses que nous décrivons ci-dessous.

Mode opératoire.

1) Préparation des solutions

a) spectres en milieu neutre.

Solution de référence : alcool éthylique absolu.

Solution de nitrile dans l'alcool absolu (solution A) : on a utilisé des solutions centimolaires en nitrile (10^{-2} M), soit dans 100cm^3 d'alcool absolu :

151,6 mg de nitrile monochloro phénylacétique

186 mg de nitrile dichloro phénylacétique

220,5 mg de nitrile trichloro phénylacétique.

b) spectres en milieu basique.

Une solution bimolaire en éthylate sodique est préparée en dissolvant 2,3 g de fines rognures de Na dans 50 cm^3 d'alcool absolu. Le sodium employé est conservé sous éther sec et décapé quelques trente secondes sur de l'alcool absolu avant d'être pesé au moment de l'emploi. La solution est ensuite titrée avec une solution décimolaire d'acide chlorhydrique et réajustée au besoin.

Solution de référence : EtONa M.

Solution B (préparée en même temps que la solution de référence) :

5 cm^3 EtONa 2M + 4 cm^3 EtOH abs.

Solution C (préparée au moment de l'enregistrement du spectre et du déclenchement du chronomètre) :

solution B (9 cm^3) + 1 cm^3 de solution A.

On voit que pour des solutions molaires en éthylate sodique (EtONa M), les concentrations en nitrile sont ainsi ramenées au titre millimolaire (10^{-3} M).

Vu la rapidité avec laquelle l'éthylate sodique se détériore en forte concentration, il est important de préparer toutes les solutions B en même temps que la solution de référence EtONa M.

Tableau I
Tableau récapitulatif
des données spectrographiques relevées
pour les nitriles mono-, di- et tri-chlorés
en leurs points d'absorption maximum.

Nitriles	dans EtOH		dans EtONa M.	
	$\lambda_{\text{max.}}$	$\log \epsilon_{\text{max.}}$	λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{mag.}}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	258 264	2,25 2,15	258	2,79
$3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}$	266 273 282	2,39 2,57 2,57	265	3,92
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$	260 268 276	2,27 2,37 2,26	263	3,86
$3\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$	261 267 275	2,30 2,41 2,34	257	3,84
$2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}$	265 272 281	2,38 2,55 2,49	273	2,58
$2\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$	266 273	2,33 2,22	266 273	2,33 2,22
$2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$	267 275 283	2,19 2,31 2,19	275	2,62
$2,6\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}$	272 280	2,48 2,43	272 280	2,45 2,43

2) Enregistrement des spectres

Pour prendre les spectres des sept nitriles en solution neutre, on a utilisé les cellules de 0,1 cm de même que pour les nitriles I, II et III en solution basique. Dans les autres cas, on a dû employer les cellules de 1 cm, à cause du pouvoir d'absorption plus faible.

Avant chaque essai, on a pris soin de tester les cellules à vide afin de s'assurer de leur degré de transparence et de propreté. Il est indispensable de les fermer hermétiquement à cause de l'altération rapide de l'éthylate, au contact de l'air.

Les spectres alcalins des nitriles sont pris le plus rapidement possible après introduction du nitrile dans la solution B et dans des intervalles de temps identiques, trois fois consécutivement entre 2 et 15 minutes, entre 15 et 30 minutes et entre 30 et 40 minutes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les courbes d'absorption $f(\log \xi, \lambda) = O$. (figures 1, 2 et 3).

Résultats expérimentaux

1) Spectres u. v. en milieu neutre.

Tous ces spectres présentent la même allure générale, avec trois maximum d'absorption, localisés dans la région de 260 à 285 m μ . (figures 1, 2 et 3 et tableau I).

Comparés au nitrile phénylacétique, on peut dire que l'implantation du chlore exerce de légers effets bathochrome et hyperchrome.

2) Spectres u. v. en milieu basique.

En comparant les spectres des différents nitriles en milieu neutre et en milieu alcalin entre 2 et 15 minutes (spectre alcalin instantané), on aboutit aux constatations suivantes :

Tableau II

Nitriles	λ max.	$\log \epsilon_{\text{max.}}$ EtOH	$\log \epsilon$ EtONa(2-15)	$\Delta \log \epsilon$
4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ CN (II)	268	2,37	3,85	1,48
3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CN (I)	265	2,57	3,92	1,35
3-ClC ₆ H ₄ CH ₂ CN (III)	267	2,41	3,75	1,34
C ₆ H ₅ CH ₂ CN	258	2,25	2,79	0,54
2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ CN (VI)	275	2,31	2,62	0,31
2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CN (IV)	272	2,55	2,57	0,02
2-ClC ₆ H ₄ CH ₂ CN (V)	266	2,33	2,33	0,00
2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CN (VII)	272	2,48	2,45	0,00

Les nitriles sont à classer en deux catégories bien distinctes :

a) les nitriles I, II et III qui manifestent des effets hyperchromiques intenses ($\Delta \log \epsilon = 1,3$ à $1,5$) et instantanés s'amplifiant au cours du temps et plus intenses que celui du nitrile non substitué pris comme terme de référence ($\Delta \log \epsilon = 0,55$); dans ces nitriles, le chlore est placé en para et en méta;

b) les nitriles IV, V, VI et VII qui se caractérisent par un déplacement très faible voire nul ($\Delta \log \epsilon = 0,0$ à $0,3$), inférieur à celui du nitrile non substitué; chacun de ces nitriles possède un chlore en ortho;

ainsi, pour le nitrile 2-chloro phénylacétique (V), le spectre alcalin instantané est aussi exactement que possible superposable au spectre neutre tandis qu'un léger déplacement hyperchromique est perceptible entre 15 et 30 minutes et entre 30 et 40 minutes;

pour le nitrile VII possédant deux atomes de chlore en position ortho, aucun déplacement spectral n'est encore décelé après une heure de contact avec l'éthylate sodique;

la situation s'améliore sensiblement à ce point de vue quand l'action du

chlore en ortho est contrebalancée par l'action du chlore en para;

ainsi, dès l'addition d'éthylate, le nitrile dichloro-2, 4 phényl acétique présente un faible déplacement qui s'intensifie au cours du temps;

de même, le spectre du nitrile 2, 4, 6-trichloro phénylacétique, possédant un chlore en para, montre un effet hyperchrome inexistant chez le nitrile dichloro-2, 6 phénylacétique.

Interprétation des spectres.

Malgré le nombre élevé de spectres alcalins enregistrés à l'heure actuelle, l'interprétation se heurte toujours à des difficultés non encore résolues;

En effet, quand on suit, au cours du temps, le déplacement du spectre alcalin à une longueur d'onde donnée, les cas suivants peuvent se présenter :

1. Le déplacement du spectre est instantané, ce qui se traduit par le fait que D_A , densité optique de la molécule neutre est nettement différent de D_B , densité optique de l'ion extrapolée au temps zéro; c'est le cas de nitriles fortement ionisés, nitriles nitro-2 et nitro-4 phénylacétiques par ex. dont on a pu déterminer la constante d'acidité (1);

2. le déplacement du spectre n'est pas instantané mais se réalise en fonction du temps;

a. D_A est égal à D_B non seulement au temps zéro mais pendant un certain laps de temps : on est en présence de nitriles dont le spectre alcalin est aussi exactement que possible superposable au spectre neutre pendant un temps variable de l'ordre de la minute à l'heure, comme chez les nitriles phénylacétiques portant 1 ou 2 substituants en ortho;

b. D_A est égal à D_B au temps zéro et la densité optique varie ensuite suivant une courbe cinétique traduisant une réaction chimique tel que l'autocondensation, la formation d'alcoyl imino-éthers (2) ou la somme de ceux-ci; ce serait le cas pour la plupart des nitriles phénylacétiques à l'exception de ceux précités.

Evidemment dans les deux derniers cas, tout déplacement spectral, en fonction du temps, postule l'ionisation du nitrile mais cette ionisation pourrait être faible au point qu'on ne la décelerait pas si aucun corps nouveau ne prenait naissance en déplaçant l'équilibre vers la droite.

Le ralentissement de l'apparition de ce corps nouveau observé chez les dérivés ortho, ne voudrait pas essentiellement dire - tant que la constante d'acidité n'a pas été déterminée - que ces dérivés sont moins acides que les autres mais cela pourrait tout aussi bien signifier que la formation de ce produit s'est trouvée considérablement retardée par effet stérique.

Interprétation des résultats.

Quoiqu'il en soit de la complexité réelle des phénomènes, on a admis jusqu'ici que les déplacements spectraux alcalins étaient le reflet de la protolyse du nitrile; protolyse qui engendre le carbanion indispensable à toute réaction ultérieure soit l'autocondensation, soit la réaction avec un dérivé carbonylé pour la synthèse des cyanostilbéniques par ex. ou avec les halogénures d'alcoyle pour l'obtention d'homologues.

De fait, les auteurs précédents ont observé, à de rares exceptions près, que les nitriles accusant un déplacement spectral intense étaient aussi très réactionnels dans les conditions précitées, et que ceux, dont la modification était faible, ne manifestaient qu'une tendance peu marquée à se condenser.

Sur la base des résultats spectraux, on a donc classé les nitriles chlorophénylacétiques dans l'ordre suivant de réactivité décroissante :



Ces résultats mènent à la constatation que le chlore, implanté en para et en méta, exalte la réactivité du cyanométhylène, tandis qu'il la déprime en position ortho. Il suffit de mettre en parallèle à ce point de vue, I, II et III vis-à-vis de H; et VII vis-à-vis de VI, et V vis-à-vis de IV.

Cette curieuse différence d'action exercée par l'halogène sur la réac-

tivité du cyanométhylène a déjà été observée précédemment chez les nitriles phénylacétiques bromés.

Tant qu'on est dans l'ignorance sur la nature véritable de l'effet ortho, il paraît superflu sur la base des données classiques d'engager une discussion à ce propos.

§ 2. Synthèse des dérivés cyanostilbéniques correspondants.

Comme critère de détermination de l'aptitude réactionnelle d'un groupement méthylénique actif, les auteurs se sont souvent servi des condensations auxquelles donne lieu l'action du nitrile sur un aldéhyde aromatique, en présence d'une base, dans la réaction globale :



C'est ce procédé que nous avons utilisé ici également.

Mécanisme de la réaction.

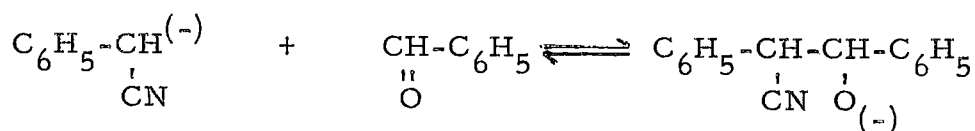
Dans une première étape se produit l'ionisation de la molécule neutre, sous l'action de la base. Il y a échange de proton entre le groupe cyanométhylénique du nitrile et l'agent de condensation basique :



Si l'on utilise toujours comme base l'éthylate sodique en concentration identique, nous pouvons affirmer que cette réaction acide-base ne dépend que de l'acidité du groupement cyanométhylénique, soit de la facilité plus ou moins grande qu'à celui-ci d'éliminer un proton suivant le caractère des substituants accolés au noyau benzénique, suivant la place qu'ils y occupent en nombre varié, suivant les interactions auxquelles ils peuvent donner naissance.

La seconde étape voit le carbanion formé dans la première, s'ajouter à la liaison $-C=O$ légèrement polarisée du benzaldéhyde

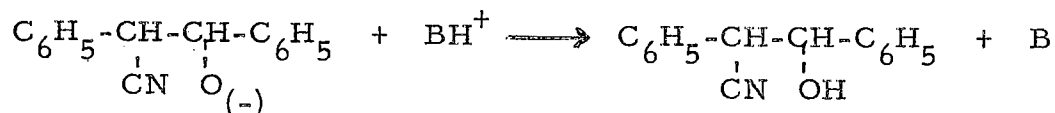
($\mu_{C=O} = 2,5$ à $3,0$ D).



Cette étape met en relief :

- 1) l'importance du rôle joué par le caractère du groupement carbonyle lui-même.
- 2) l'incidence qu'ont sur l'évolution du système
 - a) l'aptitude réactionnelle du carbanion issu de la première étape;
 - b) la stabilité de l'ion de la molécule condensée qui doit au moins être aussi grande que celle du carbanion précédent.

Dans la troisième étape, la base sera régénérée aux dépens de l'acide conjugué BH^+ par suite de la collision de ce dernier avec l'ion condensé. Il se forme un composé hydroxylé, une cyanhydrine qui se déshydrate en dérivé stilbénique :



Mode opératoire.

Les nitriles ont été soumis à la condensation avec le benzaldéhyde et le para diméthylamino-benzaldéhyde.

Les conditions opératoires ont été maintenues identiques afin de pouvoir comparer les résultats obtenus. L'agent condensant utilisé est l'éthylate sodique; sa concentration n'a pas varié dans les 14 condensations réalisées. Chaque nitrile a été mis en présence de la quantité stoechiométrique d'aldéhyde. On a travaillé dans chaque cas dans un domaine de concentration identique pour tous compatible avec la solubilité des réactifs dans l'alcool quoiqu'on ait dû travailler en solution plus diluée avec le nitrile trichloré en raison de sa faible solubilité relative. Les réactifs ont été préalablement thermostatisés à 25°C, température à laquelle toutes les réactions se sont déroulées.

Les quantités des différents réactifs mis en oeuvre sont :

nitrile monochloré	: 0,758 g. (M/200)
nitrile dichloré	: 0,9302 g. (M/200)
nitrile trichloré	: 1,1024 g. (M/200)
C_6H_5CHO	: 0,5306 g. (M/200)
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CHO$: 0,7459 g. (M/200)
EtONa 2M	: 2 ml
EtOH	: 8 ml

On verse les 8 ml d'alcool sur l'aldéhyde aromatique et après homogénéisation, on ajoute cette solution au nitrile qui éventuellement s'y dissout. Immédiatement après, on y additionne 2 ml d'éthylate sodique 2 M. Les concentrations finales dans les 10 ml d'alcool sont donc demi molaires en nitrile et en aldéhyde et 0,4 molaire en agent de condensation, EtONa.

Après précipitation, on essore le produit de la réaction, on sèche sous vide et on détermine le rendement en produit brut par pesée jusqu'à poids constant.

On cristallise les produits dans l'alcool éthylique ou dans l'acide acétique glacial.

Tous les stilbènes précipités à partir de l'aldéhyde benzoïque sont incolores et tous ceux précipités à partir de l'aldéhyde p. diméthylamino benzoïque sont colorés en jaune à l'exception de celui provenant du dichloro-2,6 phénylacétonitrile qui est rouge-orangé et présente ainsi une analogie avec le dérivé dibromé correspondant.

Résultats expérimentaux.

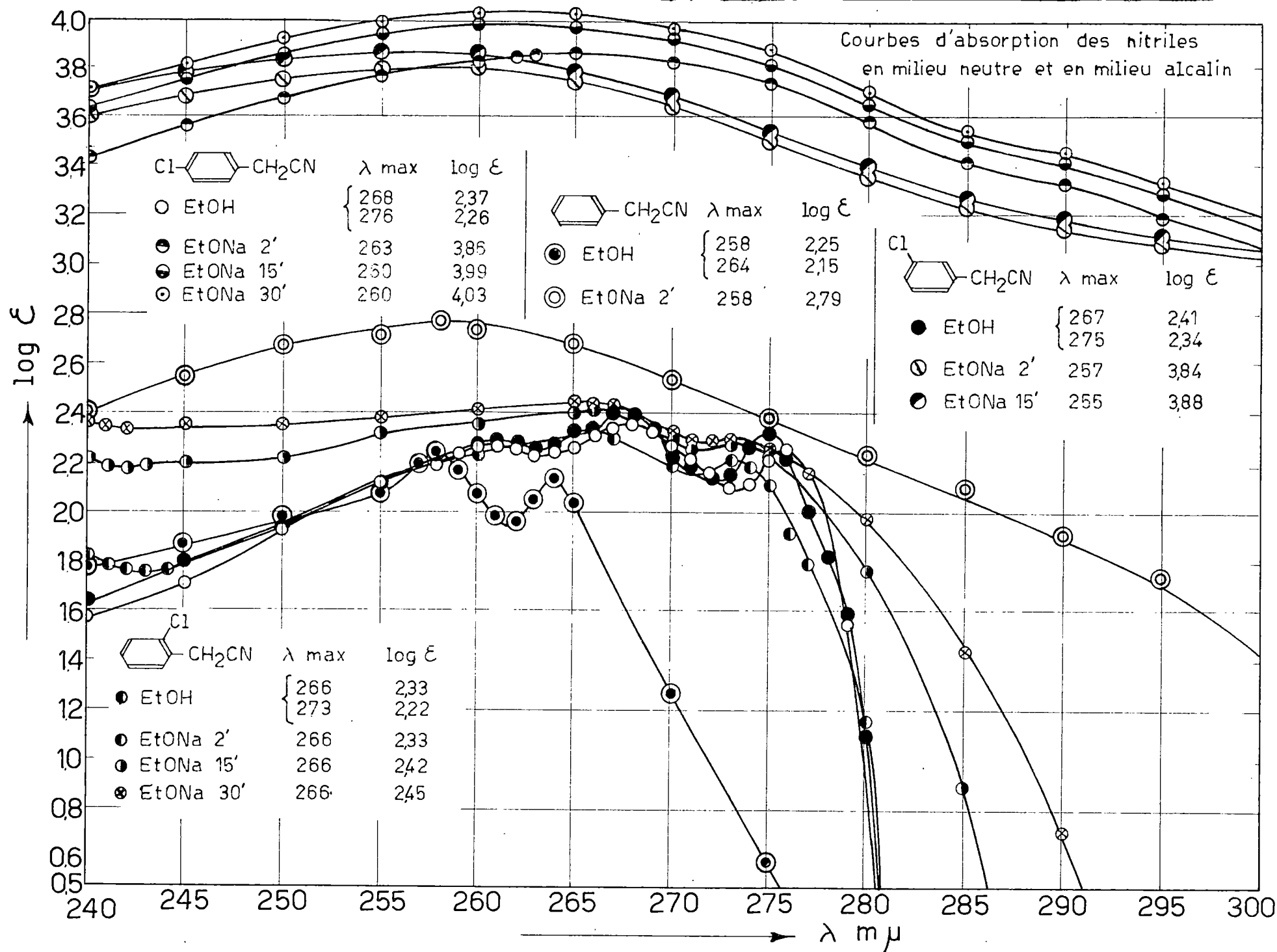
On a réuni dans un tableau les résultats des condensations des nitriles avec les aldéhydes benzoïque (A) et para diméthylamino benzoïque (B) en présence d'éthylate sodique (tableau III). Comme dit précédemment, les conditions de température et de concentration sont identiques dans toutes ces réactions. On insiste sur le taux de transformation : rendement en % à 3 intervalles de temps ($t = 0$, $t = 1$ j et $t = 8$ j).

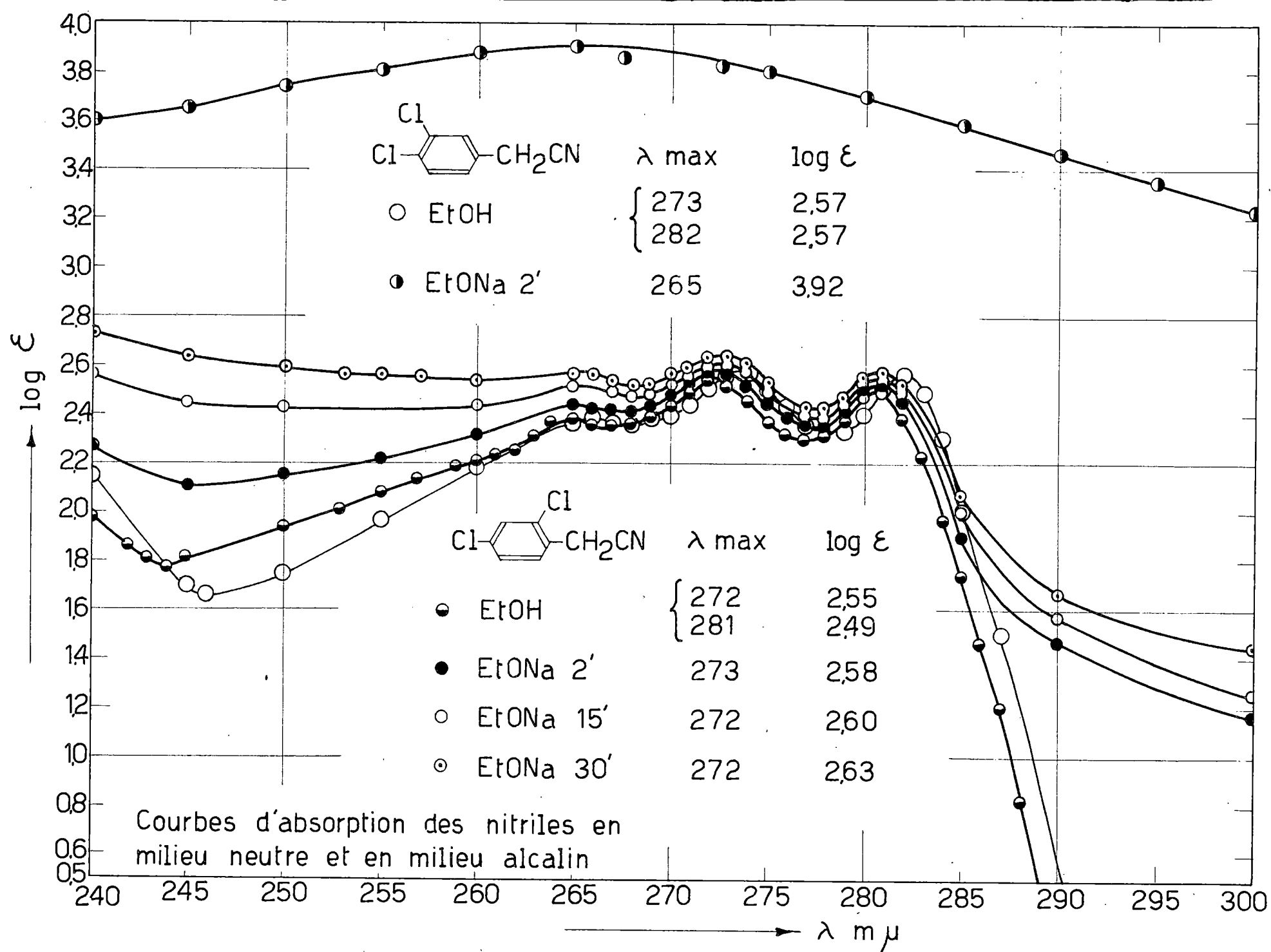
Tableau III

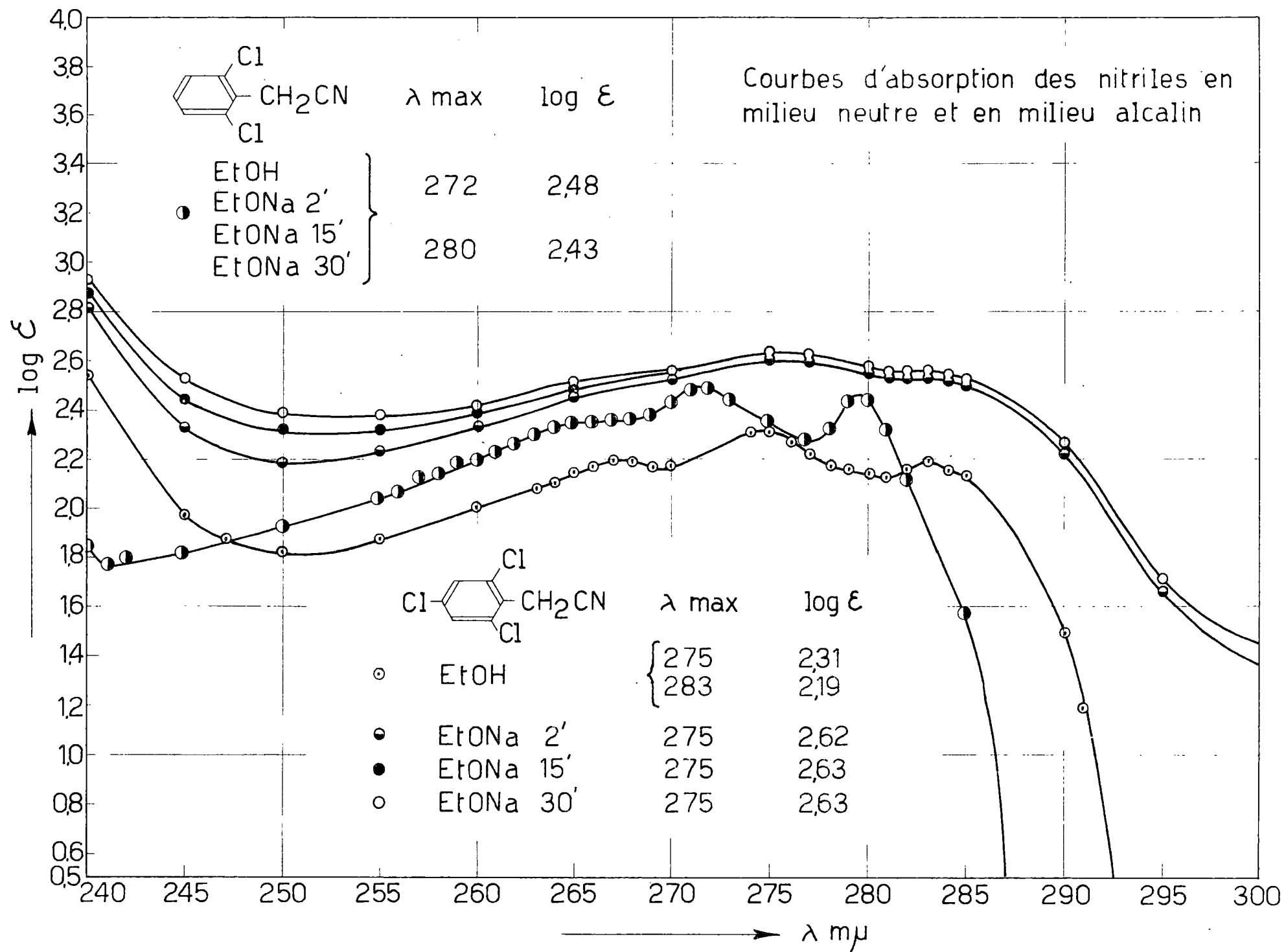
$\text{Ar-CH}_2\text{CN} + \text{OCH-Ar}' \xrightarrow[\text{EtONa/EtOH}]{25^\circ\text{C}} \text{Ar-C(CN) = CH-Ar}' + \text{H}_2\text{O}$									
Réac- tifs	Rdt % en cyano- stilbénique			Cyanostilbénique obtenu					
	t=0	t=1j	t=8j	Nom	F°C	% N calc.	% N tr.	% Cl calc.	% Cl tr.
I	(+A	99	-	Dichloro-3, 4, α- cyanostilbène x	143-144 paill. incol.	5, 10	5,08 xx	25, 91	-
	(+B	99	-	Dichloro-3, 4 dimé- thylamino-4', α- cyanostilbène x	202-203 crist. jaunes	8, 83	8,82 xx	22, 4	22, 27
II	(+A	95, 2	-	Chloro-4, α-cyano- stilbène	110-112 paill. incol.	5, 84	5,83 xx	14, 82	14, 80
	(+B	99	-	Chloro-4 diméthyl- amino-4', α-cyano- stilbène x	187 aig. jaunes	9, 91	9,91 xx	12, 56	12, 55
III	(+A	93, 9	-	Chloro-3, α-cyano- stilbène x	94-95 paill. incol.	5, 84	5,82 xx	14, 82	14, 85
	(+B	97, 5	-	Chloro-3 diméthyl- amino-4', α-cyano- stilbène x	127, 4-128 aig. jaunes	9, 91	9,91 xx	12, 56	12, 49
IV	(+A	-	88	Dichloro-2, 4, α- cyanostilbène x	134-135 paill. incol.	5, 11	5,09 xx	25, 91	25, 86
	(+B	-	96	Dichloro-2, 4 dimé- thylamino-4', α- cyanostilbène x	137, 4-138 crist. jaunes	8, 83	8,82 xx	22, 4	22, 32
V	(+A	-	86, 4	Chloro-2, α-cyano- stilbène x	69-70 paill. incol.	5, 84	5,81 xx	14, 82	14, 73
	(+B	-	89	Chloro-2 diméthyl- amino-4', α-cyano- stilbène x	96-97 paill. jaunes	9, 91	9,91 xx	12, 56	12, 51
VI	(+A	-	-						
	(+B	-	-						
VII	(+A	-	-						
	(+B	-	-	Dichloro-2, 6 dimé- thyl amino-4', α- cyanostilbène x	144, 4-144, 6 paill. orang.	8, 83	8,82 xx	22, 4	22, 42

x corps non décrits dans la littérature. - xx moyenne de trois analyses.

Courbes d'absorption des nitriles
en milieu neutre et en milieu alcalin







L'examen du tableau indique qu'il y a :

des nitriles qui se condensent très rapidement, instantanément quelquefois, avec des rendements quasi quantitatifs; ce sont les nitriles phénylacétiques I, II et III avec des chlore en para ou (et) en méta;

des nitriles qui fournissent encore des rendements très bons mais pour des temps de réaction nettement allongés; ce sont ceux qui possèdent un seul chlore en ortho, soit IV et V;

des nitriles chez lesquels la désactivation est presque complète et qui donnent des rendements très faibles voire nuls pour des temps de réaction de l'ordre de 8 jours; tous ces nitriles ont deux chlore en ortho, soit VI et VII.

Interprétation des résultats

A l'exception du nitrile VI, l'ordre de réactivité établi sur la base des taux de condensation correspond à l'ordre donné par la spectrophotométrie u.v. : le nitrile qui donne lieu au déplacement spectral alcalin le plus intense réagit, toutes choses égales d'ailleurs, le plus rapidement et le plus complètement.

Comme l'avaient déjà observé Chardonnens et Heinrich (1), l'atome de chlore exalte la réactivité des hydrogènes actifs avec cette restriction toutefois dans le cas des nitriles phénylacétiques que le chlore en position ortho déprime l'activité.

Le nitrile VI fournit un nouvel exemple d'"inversion d'aptitude réactionnelle" observé déjà à plusieurs reprises (2) : quoiqu'il soit caractérisé comme le moins actif, en fait il n'est pas celui qui donne lieu au déplacement spectral le plus faible. Ce manque d'aptitude réactionnelle peut être intrinsèque; mais il faut noter que, à cause de sa faible solubilité dans l'alcool, ce nitrile est aussi le seul à avoir été mis en solution deux fois plus diluée que les autres. L'inversion n'est donc peut-être qu'apparente.

DEUXIEME PARTIE

DETERMINATION DE L'APTITUDE REACTIONNELLE DES NITRILES PHENYLACETIQUES PAR COMPETITION

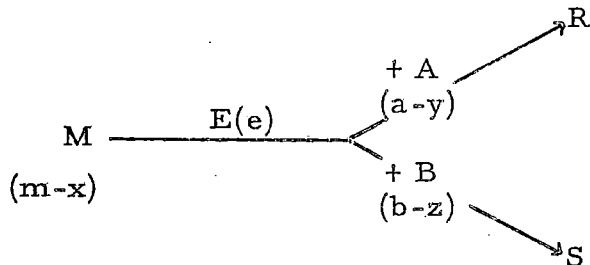
La méthode spectrographique de détection des "méthylènes actifs" permet de ranger les nitriles en deux catégories : ceux qui donnent lieu à un déplacement spectral instantané et important et ceux qui n'évoluent que peu, au cours du temps, ou même pas du tout. L'expérience des réactions de condensations avec les aldéhydes apprend que, généralement les premiers réagissent rapidement et de façon complète tandis que les seconds ne se transforment que peu ou se montrent totalement inactifs.

Pour établir une distinction entre les nitriles appartenant à la même catégorie, il est indispensable de recourir à une méthode plus précise. C'est ainsi que nous avons été amenés à appliquer la méthode de compétition à la résolution du problème.

Principe de la méthode

Un réactif commun, l'aldéhyde p. diméthylamino-benzoïque M en présence d'un catalyseur, l'éthylate sodique E donne lieu avec les nitriles A et B à deux réactions concurrentes génératrices des stilbènes R et S. Ces dernières dégènèrent en réactions jumelles pour autant que le réactif commun soit en quantité relativement faible vis-à-vis des deux autres. (1)

Le schéma suivant rend compte de ce phénomène :



Vu la faible acidité des nitriles, la quantité d'éthylate peut être considérée comme constante.

La vitesse de disparition de l'aldéhyde est égale, à tout instant, à la somme des vitesses des réactions jumelles :

$$\frac{-d(m-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k(m-x)^n + k'(m-x)^{n'}$$

et les vitesses de formation des stilbènes R et S sont exprimées suivant :

$$\frac{dy}{dt} = k(m-x)^n \quad \text{et} \quad \frac{dz}{dt} = k'(m-x)^{n'}$$

où k et k' sont respectivement les constantes de vitesse apparentes des nitriles B et C.

En admettant qu'il n'y ait pas de changement d'ordre, en passant d'un nitrile à l'autre, ce qui est très plausible vu leur parenté, l'expression du rapport des vitesses prend la forme simplifiée :

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k}{k'}$$

Par intégration entre les limites ($t=0$ à $t=t$), il vient :

$$\frac{y_t}{z_t} = \frac{k}{k'}$$

où y_t et z_t sont les valeurs de y et de z au temps t .

Les quantités de stilbènes formés sont, à tout instant, dans le rapport de leur constante de vitesse apparente. Une seule analyse, effectuée à un moment quelconque, permet de préciser ce rapport.

Mode opératoire

On mélange des quantités équivalentes des deux nitriles (M/800) à une quantité moindre de p. diméthylamino benzaldéhyde (M/3600), en présence d'une base, l'éthylate sodique (M/100).

En pratique, on pèse dans un même flacon les équivalents-grammes de chacun des deux nitriles (M/800) et dans un autre flacon, l'aldéhyde que

l'on dissout dans 2 ml d'alcool éthylique. Après mélange, on ajoute 0,5 ml d'éthylate sodique 2M. Le produit de la réaction précipite rapidement. On filtre sur un büchner après achèvement total de la réaction et on lave trois fois avec d'infimes quantités d'alcool; on sèche ensuite à l'étuve à vide (80° C).

Sept nitriles phénylacétiques ont été étudiés : ce sont $C_6H_5CH_2CN$ (A), $p.CH_3C_6H_4CH_2CN$ (B), $m.ClC_6H_4CH_2CN$ (C), $p.ClC_6H_4CH_2CN$ (D), $p.BrC_6H_4CH_2CN$ (E), $p.IC_6H_4CH_2CN$ (F) et 3,4- $Cl_2C_6H_3CH_2CN$ (G). dans les dix-sept compétitions suivantes :

- 1) $C_6H_5CH_2CN + p.CH_3C_6H_4CH_2CN$ (tableau IX)
- 2) " " + $m.ClC_6H_4CH_2CN$ (" X)
- 3) " " + $p.ClC_6H_4CH_2CN$ (" XI)
- 4) " " + $p.BrC_6H_4CH_2CN$ (" XII)
- 5) " " + $p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XIII)
- 6) " " + 3,4- $Cl_2C_6H_3CH_2CN$ (" XIV)
- 7) $m.ClC_6H_4CH_2CN + p.ClC_6H_4CH_2CN$ (" XV)
- 8) " " + $p.BrC_6H_4CH_2CN$ (" XVI)
- 9) " " + $p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XVII)
- 10) $p.ClC_6H_4CH_2CN + p.BrC_6H_4CH_2CN$ (" XVIII)
- 11) " " + $p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XIX)
- 12) $p.BrC_6H_4CH_2CN + p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XX)
- 13) $p.CH_3C_6H_4CH_2CN + p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XXI)
- 14) " " + $p.ClC_6H_4CH_2CN$ (" XXII)
- 15) " " + $m.ClC_6H_4CH_2CN$ (" XXIII)
- 16) 3,4- $Cl_2C_6H_3CH_2CN + p.ClC_6H_4CH_2CN$ (" XXIV)
- 17) 3,4- $Cl_2C_6H_3CH_2CN + p.IC_6H_4CH_2CN$ (" XXV)

Analyse des mélanges stilbéniques

Pour déterminer dans le mélange formé, les proportions de chacun des stilbènes, on prélève sur la masse obtenue un échantillon que l'on redissout dans l'alcool et on procède à un dosage spectrophotométrique de la solution.

1. Spectres des stilbènes purs

Ces spectres de référence sont donnés dans les figures 5 et 6. Ils présentent la même allure générale avec trois maximum d'absorption localisés dans les régions de 230 m μ , de 260m μ et de 400m μ .

Les écarts entre ces différents spectres sont des plus faibles et il y a de nombreux points isosbestiques. Ceci oblige dans certains cas, à choisir minutieusement les régions à examiner.

2. Spectres des mélanges

Pour déterminer le pourcentage en stilbènes dans le mélange, on en mesure la densité optique.

En effet, deux mélanges de référence des chloro-4 (A) et bromo-4(B) diméthylamino-4', cyanostilbènes à 50 et à 75 % en poids du premier présentent un spectre qui peut se calculer aux dépens des spectres individuels par l'expression :

$$D_m = D_A + D_B \quad (1)$$

où D_m est la densité optique du mélange, D_A et D_B les densités optiques des stilbènes A et B à une même longueur d'onde (tableau IV)

Tableau IV.

	Dm mélange 50 % en poids	% A _{tr.}	Dm mélange 75 % en poids	% A _{tr.}
230	0,472	50	0,491	75
240	0,372	52,5	0,385	73
250	0,426	49,5	0,452	76
260	0,474	51	0,497	75
270	0,359	51,5	0,373	76
280	0,226	53	0,235	77,5
290	0,179	52	0,184	72
300	0,154	48,5	0,164	76
350	0,314	50	0,336	75
360	0,532	50	0,569	75
moyenne arithmétique $\bar{m} = 50,8$			$\bar{m} = 75$	
Erreur quadratique moyenne Eqm = $\pm 1,5$			Eqm = $\pm 1,6$	

En divisant chaque membre de l'équation (1) par la concentration totale connue $C_m = C_A + C_B$, il vient :

$$\frac{D_m}{C_m} = \frac{D_A}{C_A + C_B} + \frac{D_B}{C_A + C_B} \quad (2)$$

En tenant compte des définitions de la fraction molaire X :

$$X_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} \quad (3)$$

$$X_B = \frac{C_B}{C_A + C_B} \quad (4)$$

$$\text{où } X_A + X_B = 1 \quad (5)$$

On remplace en (2), $1/(C_A + C_B)$ par les valeurs tirées de (3) et de (4) :

$$\frac{D_m}{C_m} = X_A \frac{D_A}{C_A} + X_B \frac{D_B}{C_B} \quad (6)$$

ou encore, eu égard à (5) :

$$\frac{D_m}{C_m} = X_A \frac{D_A}{C_A} + \frac{D_B}{C_B}(1 - X_A) = X_A \left[\frac{D_A}{C_A} - \frac{D_B}{C_B} \right] + \frac{D_B}{C_B} \quad (7)$$

D'où l'on tire :

$$X_A = \frac{\frac{D_m}{C_m} - \frac{D_B}{C_B}}{\frac{D_A}{C_A} - \frac{D_B}{C_B}} \quad (8)$$

$$\text{et } X_B = \frac{\frac{D_m}{C_m} - \frac{D_A}{C_A}}{\frac{D_B}{C_B} - \frac{D_A}{C_A}} \quad (9)$$

Dans l'impossibilité où l'on est de traduire la composition du mélange stilbénique en mole par litre, vu la différence de poids moléculaire des nitriles de départ, on est tenu d'exprimer la concentration en grammes par litre. Pour des raisons de simplicité, on a toujours pesé une quantité de mélange stilbénique de façon à ce que la concentration du mélange soit égale à la concentration de A ou à celle de B de sorte que pour $C_m = C_B$, la relation (8) devient :

$$X_A = \frac{\frac{D_m}{C_B} - \frac{D_B}{C_B}}{\frac{D_A}{C_A} - \frac{D_B}{C_B}} \quad (10)$$

et pour $C_m = C_A$, l'expression (9) se met sous la forme :

$$X_B = \frac{D_m - D_A}{D_B \cdot \frac{C_A}{C_B} - D_A} \quad (11)$$

A l'examen des tableaux IV et XVIII, on voit que les régions les plus favorables à prospector sont celles où l'écart en densité optique entre les deux spectres est suffisamment grande, en l'occurrence de 0,075 à 0,140. Dans ces régions, en effet, la moyenne arithmétique donne 50,1 % pour le premier mélange et 75,2 % pour l'autre avec des erreurs quadratiques moyennes (Eqm) respectives de 0,30 et de 0,25.

Au contraire, dans les régions où les écarts en densité optique sont plus faibles, de l'ordre de 0,025 à 0,063, on obtient pour le premier mélange $\bar{m} = 51,5 \%$ et $Eqm = 1,8$ et pour le second, $\bar{m} = 74,9 \%$ et $Eqm = 2,2$.

Dans les spectres très voisins l'un de l'autre, il y aura donc intérêt à sélectionner les valeurs, si on veut prétendre à une précision convenable.

Pour pallier les inévitables erreurs dues aux manipulations de séchage, de pesée et de dissolution dans l'alcool du stilbène, tous les spectres de mélange ont été corrigés par rapport à la densité optique au point isobestique.

En vue de vérifier la reproductibilité des compétitions, on a fait des essais en double et même en triple là où les résultats semblaient le plus sujets à discussion. On a fait trois essais, par exemple, pour le mélange para Cl/méta Cl (tableau XV) et deux pour les mélanges méta Cl/para Br (tableau XVI) et para Cl/para Br (tableau XVIII). Après correction au point d'isoabsorption, on a chaque fois retrouvé des densités optiques très voisines.

Résultats expérimentaux

Nous avons rassemblé dans un tableau les résultats fournis par l'ana-

lyse spectrale donnant le pourcentage en chacun des stilbènes inclus dans le mélange dans les dix-sept compétitions réalisées aux dépens des sept nitriles phénylacétiques de formule générale

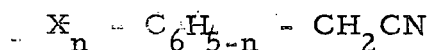


Tableau VI

	X=H(A) % en stilb. non subst. formé	X=4-Me(B) % en stilb. p. méthylé formé	X=3-Cl(C) % en stilb. p. chloré formé	X=4-Cl(D) % en stilb. p. chloré formé	X=4-Br(E) % en stilb. p. bromé formé	X=4-I(F) % en stilb. p. iodé formé	X=3,4Cl ₂ (G) % en stilb. 3,4dichloré formé
X=H(A)	x	44(IX)	90,8(X)	100(XI)	100(XII)	100(XIII)	100(XIV)
X=4-Me(B)	53,6(IX)	x	94,0(XXIII)	100(XXII)	-	100(XXI)	-
X=3-Cl(C)	90,2(X)	6,0(XXIII)	x	69,8(XV)	90,5(XVI)	93,4(XVII)	-
X=4-Cl(D)	0(XI)	0(XXII)	30,2(XV)	x	61,5(XVIII)	74,9(XIX)	93,8(XXIV)
X=4-Br(E)	0(XII)	-	9,5(XVI)	38,5(XVIII)	x	56,5(XX)	-
X=4-I(F)	0(XIII)	0(XXI)	6,6(XVII)	25,1(XIX)	43,5(XX)	x	85,5(XXV)
X=3,4Cl(G)	0(XIV)	-	-	6,2(XXIV)	-	14,5(XXV)	x

Les chiffres romains entre parenthèses renvoient aux tableaux dans lesquels les résultats intéressant la compétition en question sont repris.

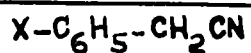
Aux dépens des pourcentages de stilbènes, on obtient le rapport des constantes de vitesse apparentes des nitriles mis en compétition deux à deux ce qui nous permet de les classer par ordre de réactivité relative (figure 4).

Des nitriles qui se classaient tous, jusqu'ici, dans la même catégorie se détachent maintenant nettement les uns des autres;

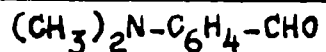
on a dans l'ordre de réactivité croissante :

méthyl-4 ~~X~~H ~~X~~chloro-3 ~~X~~chloro-4 ~~X~~bromo-4 ~~X~~iodo-4 ~~X~~dichloro-3,4.
et on peut même préciser l'ordre de grandeur des différences de vitesses.

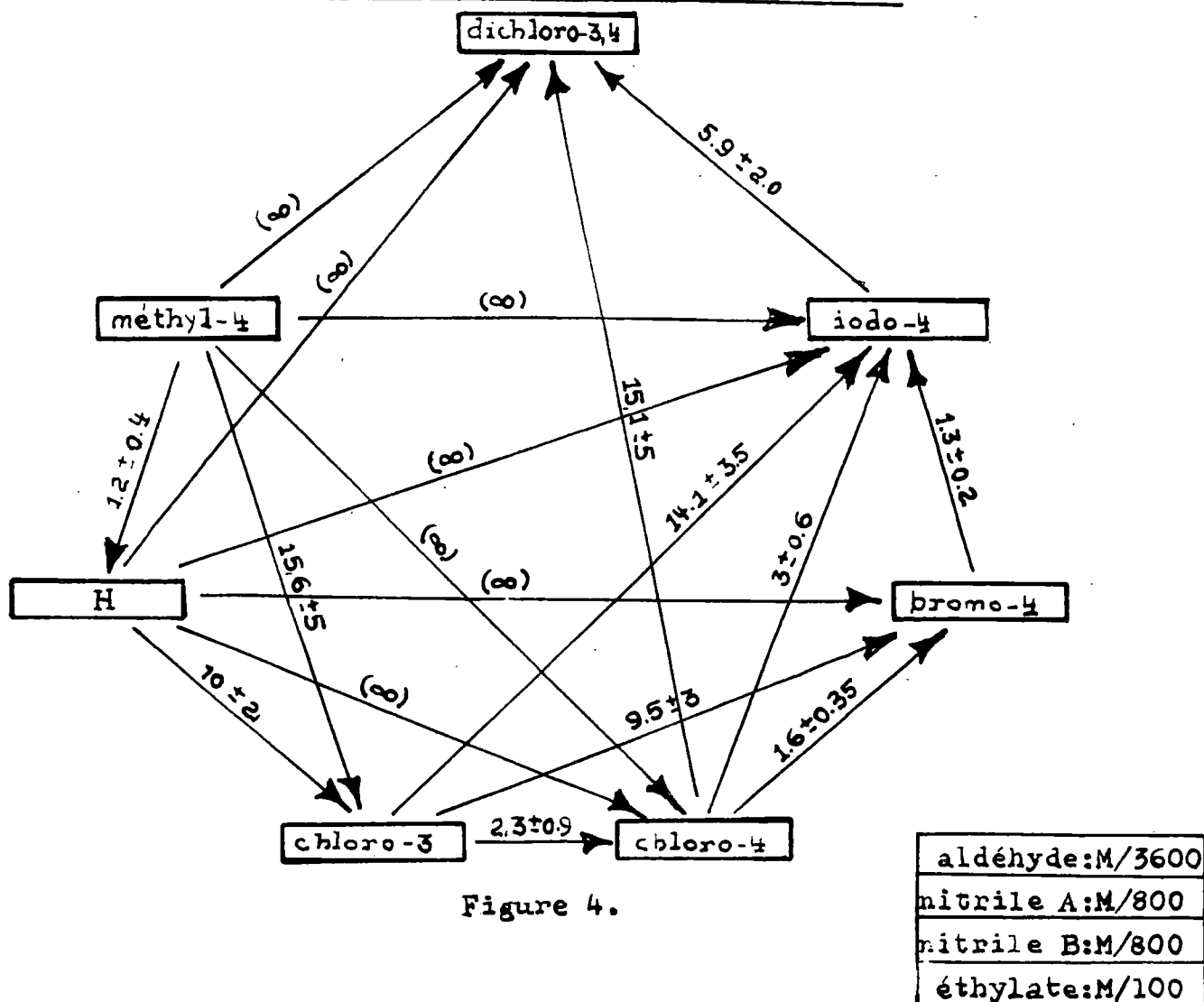
Rapports des constantes de vitesse apparentes des nitriles



engagés par couples dans les réactions de compétition avec l'aldéhyde



en présence d'éthanolate sodique.



Evidemment, l'erreur quadratique moyenne (Eqm) est élevée; ceci provient de ce que les écarts en densité optique entre les différents spectres sont dans la plupart des cas trop faibles.

Dès que le rapport des constantes de vitesse dépasse 20, on est dans le domaine des 95 à 100 % et la méthode n'est plus alors assez précise pour détecter des différences de réactivité.

Les expériences de compétition classent les nitriles para substitués par rapport au nitrile phénylacétique dans l'ordre décroissant suivant : iodo-4 = 1,4 bromo-4 = 1,7 chloro-4 > H = 1,2 méthyl-4.

Les différences de réactivité chez ces nitriles sont vraisemblablement dans le même sens que leur constante d'acidité, vu que toute réaction de condensation postule la protolyse du nitrile et qu'aucun empêchement stérique n'entre ici en ligne de compte.

On classe donc ces nitriles dans l'ordre suivant d'acidité décroissante

$$K_F > K_E > K_D > K_A > K_B$$

L'examen des données de la littérature révèle des analogies. En particulier, si on se réfère aux constantes d'acidité des phénols mono substitués correspondants :

pK_a des phénols dans une solution à 48,9 % d'alcool (25°C) (2) et (3).

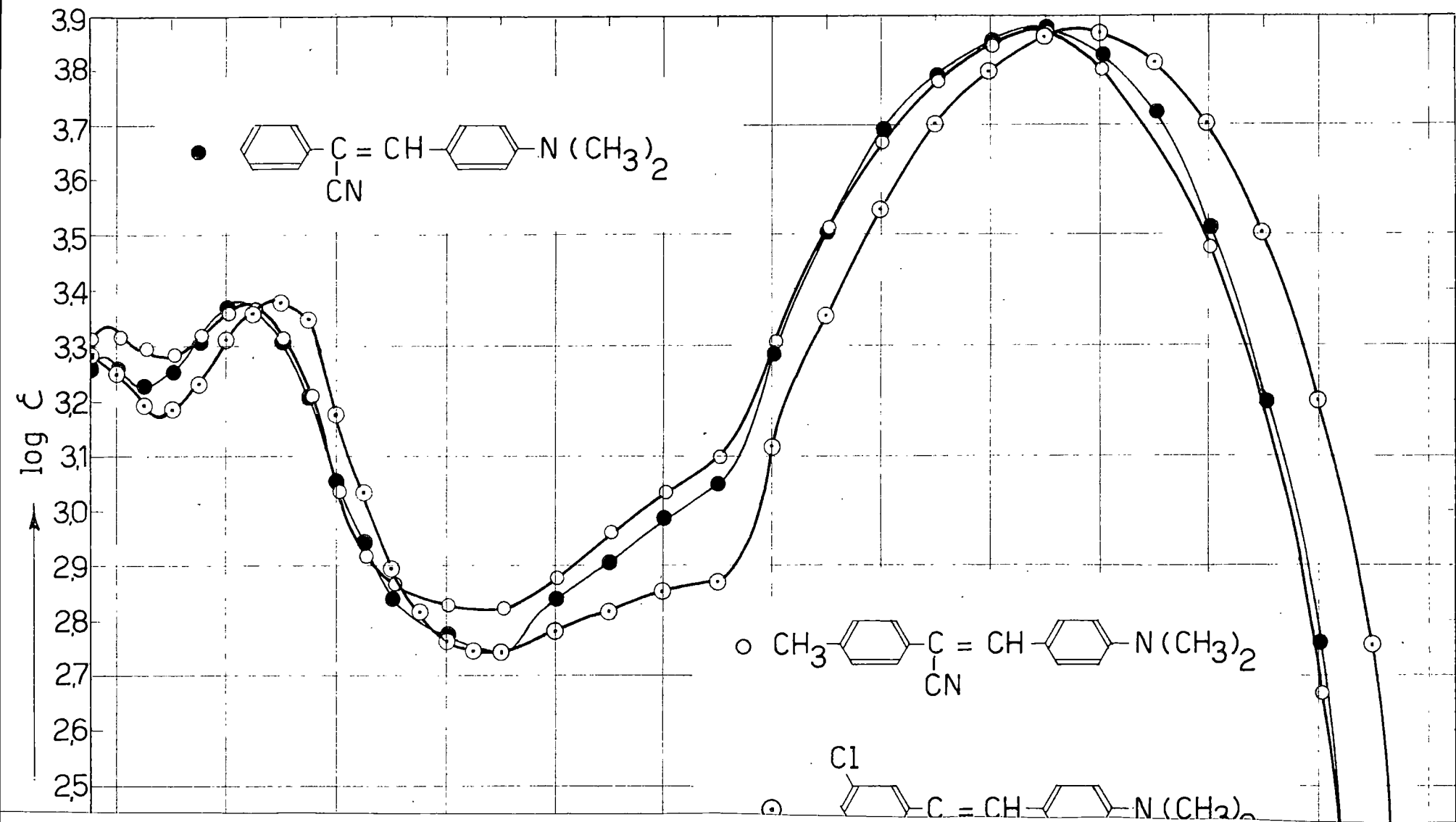
	para	ortho	méta
H	11,28 ²		
Cl	10,60 ²	9,95 ³	10,17 ²
Br	10,50 ²	9,89 ³	10,21 ²
I	10,41 ²	10,02 ³	10,20 ²
CH ₃	11,61 ²		

dont la dissociation fournit un ion de structure relativement proche de celle du carbanion du nitrile phénylacétique,

on constate que les variations sont dans le même sens.

A une exception près cependant, puisque le phénol méta chloré prend place au sommet de l'échelle comme plus acide que le para iodé alors que les réactions de compétition amènent le nitrile phénylacétique méta chloré en dessous du nitrile para chloré qui est lui même inférieur à son homologue para iodé.

Quant au nitrile dichloro-3, 4 phénylacétique, qui s'est révélé être le plus actif de la série, c'est bien à quoi on devait s'attendre puisqu'on peut y voir le couplage d'un chlore en méta avec un chlore en para.



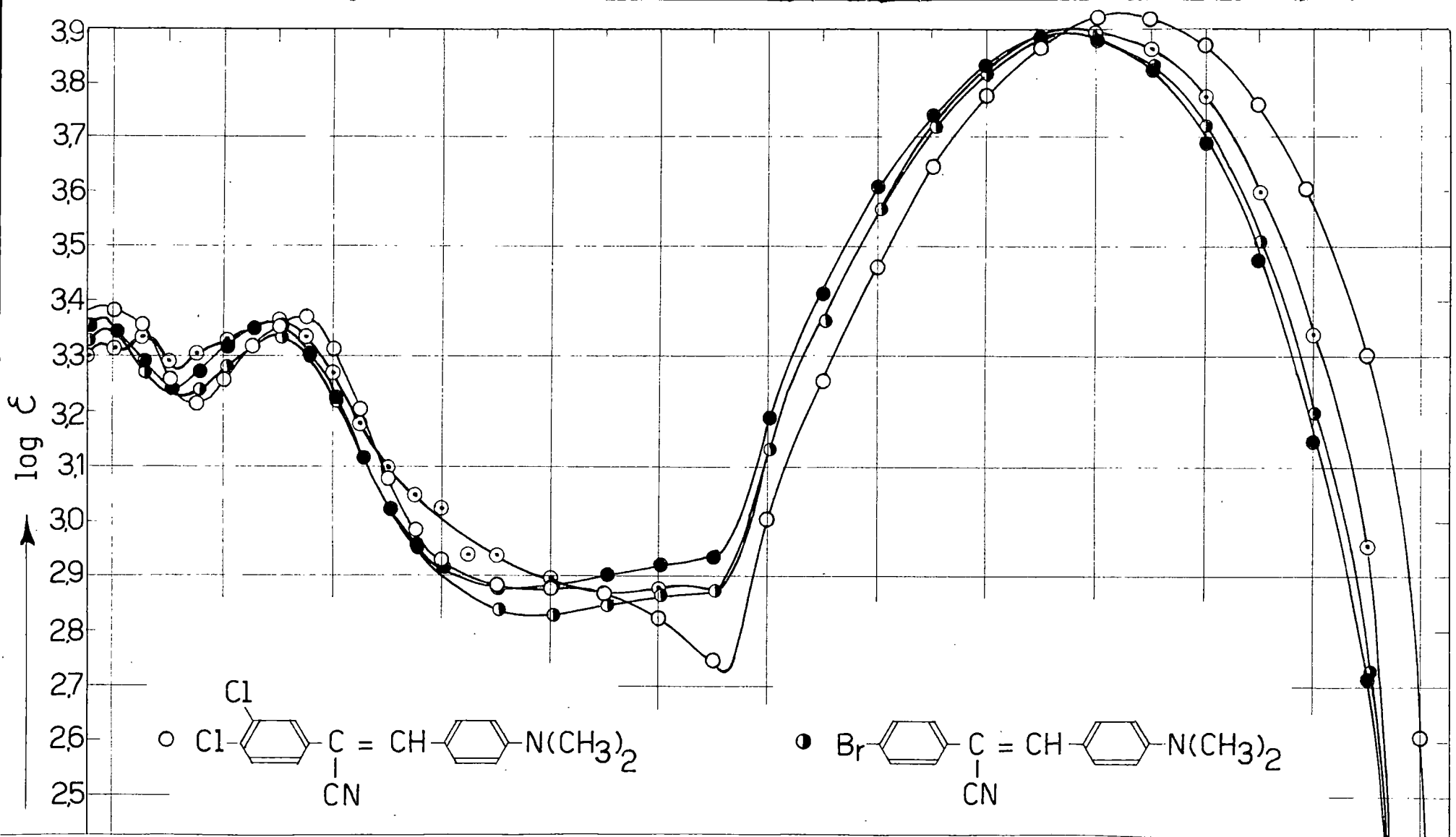
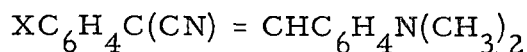


Tableau VIII

DENSITES OPTIQUES DES STILBENES PARA DIMETHYLAMINES



λ	X = H(A) PM=248g. 0,0124 g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=p. Me(B) PM=262g. 0,0131g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=m. Cl(C) PM=282,5g. 0,014125g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=p. Cl(D) PM=282,5g. 0,01412g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=p. Br(E) PM=327g. 0,01635g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=p. I(F) PM=374g. 0,0187g./ 250ccEtOH (M/5000)	X=3,4Cl(G) PM=317g. 0,01585g./ 250ccEtOH (M/5000)
215	0,352		0,619	0,408	0,360	0,370	
220	0,365		0,452	0,432	0,393	0,375	
225	0,365		0,378	0,452	0,422	0,400	
230	0,363	0,410	0,355	0,442	0,434	0,410	0,480
235	0,340	0,393	0,312	0,388	0,370	0,425	0,453
240	0,362	0,387	0,305	0,348	0,339	0,388	0,362
245	0,410	0,415	0,341	0,370	0,342	0,400	0,325
250	0,461	0,456	0,408	0,411	0,378	0,418	0,360
255	0,460	0,461	0,455	0,448	0,412	0,442	0,412
260	0,410	0,410	0,473	0,451	0,425	0,458	0,450
265	0,323	0,322	0,441	0,403	0,390	0,428	0,468
270	0,229	0,217	0,300	0,335	0,329	0,368	0,410
275	0,176	0,166	0,217	0,258	0,256	0,298	0,316
280	0,140	0,149	0,156	0,210	0,207	0,250	0,240
285	0,125	0,131	0,131	0,181	0,176	0,220	0,192
290	0,119	0,136	0,116	0,165	0,166	0,208	0,170
300	0,111	0,134	0,112	0,150	0,136	0,171	0,149
310	0,140	0,153	0,122	0,152	0,133	0,155	0,150
320	0,165	0,183	0,131	0,159	0,140	0,148	0,146
330	0,196	0,216	0,143	0,167	0,144	0,150	0,133
340	0,227	0,251	0,148	0,172	0,148	0,150	0,111
350	0,395	0,408	0,265	0,310	0,270	0,265	0,202
360	0,652	0,650	0,452	0,520	0,460	0,453	0,359
370	0,990	0,935	0,701	0,810	0,735	0,720	0,578
380	1,250	1,208	1,010	1,090	1,040	1,050	0,878
390	1,462	1,395	1,263	1,372	1,300	1,340	1,195
400	1,526	1,460	1,456	1,540	1,530	1,550	1,465
410	1,367	1,265	1,470	1,522	1,510	1,550	1,663
420	1,071		1,323	1,340	1,370	1,460	
430	0,660	0,600	1,017	1,000	1,047	1,180	
440	0,320		0,642	0,600	0,640	0,780	
450	0,116	0,093	0,317	0,278	0,310	0,430	
460	0,034		0,114	0,103	0,105	0,180	
470	0,002	0,000	0,039	0,032	0,030	0,065	
480	0,000		0,011	0,009	0,004	0,023	
490			0,000	0,000	0,000	0,010	

Tableau VIII (suite)

MAXIMA (M) et MINIMA (m) de ces stilbènes.

λ	X=H(A)	X=p.CH ₃ (B)	X=m.Cl(C)	X=p.Cl(D)	X=p.Br(E)	X=p.I(F)	X=3,4Cl ₂ G)
225 228 229 235	0,369 M	0,411 M		0,452 M	0,440 M	0,425 M	
236 239 241 242 243 244	0,339 m	0,380 m	0,303 m	0,345 m	0,329 m	0,382 m	0,322 m
253 254 258 259 260 261 265	0,467 M	0,473 M	0,475 M	0,456 M	0,430 M	0,458 M	0,468 M
298 303 305 308 321	0,110 m	0,130 m	0,109 m	0,147 m	0,130 m	0,143 m	
400 401 407 409	1,530 M		1,475 M	1,543 M	1,530 M		

Tableau IX

Densités optiques relatives
au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et $p-MeC_6H_4CH_2CN(B)$.
0,0124 g. de mélange dans 250 cc d'alcool
Pourcentage en stilbène non substitué.

λ	D_A ramené à 0,0124 g. D'_A	D_B	$D_{mél.}$	$D_{mél. cor-}$ rigé D_m	$D_B - D'_A$ ou $D'_A - D_B$	$D_B - D_m$ ou $D_m - D_B$	% en stilb. non substitué
230	0,363	0,388	0,340	0,372	0,025	0,016	64
235	0,340	0,372	0,326	0,356	0,032	0,016	50
250	0,461	0,432	0,408	0,446	0,029	0,014	48
255	0,460	0,436	0,410	0,448	0,024	0,012	50
260	0,410	0,388	0,364	0,398	0,022	0,010	45
265	0,323	0,305	0,290	0,317	0,018	0,012	67
270	0,229	0,205	0,199	0,217	0,024	0,012	50
275	0,176	0,157	0,152	0,166	0,019	0,009	47,5
280	0,140	0,141	0,128	(isoabsorption)			
360	0,652	0,615	0,582	0,637	0,037	0,022	60
							$m = 53,6$ $E_{qm} = 7,9$

$$\frac{k_A}{k_B} = 1,16 \pm 0,4$$

Les résultats de ce tableau sont à traiter avec circonspection vu que les écarts en densité optique sont excessivement faibles au maximum 0,030. On parvient cependant à départager A et B en les mettant chacun en compétition avec un nitrile commun C. (tableaux X et XXIII).

Tableau X

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et $m.ClC_6H_4CH_2CN(C)$.

0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

Pourcentage en stilbène non substitué.

λ	D_A ramené à 0,0141 g. D'_A	D_C	$D_{mél.}$	$D_{mél.}$ corrigé D_m	$D'_A - D_C$	$D_m - D_C$	% en stilbène non subst.
230	0,412	0,355	0,371	0,363	0,057	0,008	14
235	0,387	0,312	0,326	0,319	0,075	0,007	9,3
250	0,524	0,408	0,422	0,413	0,116	0,005	4,3
240	0,400	0,305	0,322	0,315	0,095	0,010	10,5
260	0,466	0,473	0,480	(isoabsorption)			
265	0,367	0,441	0,441	0,433	0,074	0,008	10,8
330	0,223	0,143	0,155	0,151	0,080	0,008	10
340	0,258	0,148	0,161	0,157	0,110	0,009	8,2
350	0,448	0,265	0,288	0,282	0,183	0,017	9,3
360	0,740	0,452	0,482	0,472	0,288	0,020	7
							$\bar{m} = 9$ $E_{qm} = 1,7$

$$\frac{k_C}{k_A} = 10 \pm 2$$

Tableau XI

Densités optiques relatives
au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et p. $ClC_6H_4CH_2CN(D)$.
0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_A ramené à 0,0141 g. D'_A	D_D	$D_{mél.}$	$D_{mél.}$ corrigé
220	0,415	0,432	0,427	0,437
225	0,415	0,452	0,442	0,452
230	0,412	0,442	0,438	0,448
235	0,386	0,388	0,380 (isoabsorption)	
250	0,524	0,411	0,402	0,410
265	0,367	0,403	0,392	0,401
270	0,260	0,335	0,327	0,334
275	0,200	0,258	0,248	0,254
280	0,159	0,210	0,201	0,208
285	0,142	0,181	0,174	0,178
290	0,135	0,165	0,159	0,162
300	0,126	0,150	0,142	0,146
340	0,258	0,172	0,168	0,172
350	0,448	0,310	0,302	0,309
380	1,420	1,090	1,065	1,090
420	1,220	1,340	1,320	1,350
430	0,750	1,000	0,980	1,000
440	0,364	0,600	0,580	0,594
450	0,132	0,278	0,271	0,277
460	0,038	0,103	0,099	0,102

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène para chloré (100 % p. Cl).

Tableau XII

Densités optiques relatives
au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et $p.BrC_6H_4CH_2CN(E)$.
0,0163 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_A ramené à 0,0163 D'_A	D_E	$D_{mél.}$
215	0,463	0,360	0,358
220	0,482	0,393	0,396
245	0,541	0,342	0,346
250	0,607	0,378	0,360
270	0,302	0,329	0,328
280	0,184	0,207	0,206
300	0,146	0,136	0,141 (isoabsorption)
310	0,184	0,133	0,135
360	0,860	0,462	0,470
380	1,650	1,040	1,050
390	1,930	1,300	1,280
420	1,412	1,370	1,360
430	0,872	1,047	1,032
440	0,442	0,642	0,642
450	0,153	0,310	0,313
460	0,048	0,105	0,101

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène para bromé (100 % p.Br.).

Tableau XIII

Densités optiques relatives au
mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et p.I $C_6H_4CH_2CN(F)$.
0,0187 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_A ramené à 0,0187 g. D'_A	D_F	$D_{mél.}$	$D_{mél.}$ corrigé
230	0,546	0,410	0,452	0,407
240	0,546	0,388	0,426	0,384
245	0,617	0,400	0,438	0,396
250	0,695	0,418	0,460	0,415
260	0,617	0,458	0,499	0,448
280	0,211	0,250	0,270	0,244
290	0,179	0,208	0,230	0,208
300	0,167	0,171	0,188 (isoabsorption)	
320	0,248	0,148	0,162	0,146
340	0,342	0,150	0,167	0,150
350	0,595	0,265	0,290	0,261
360	0,985	0,453	0,500	0,451

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène para
iodé (100 % p.I).

Tableau XIV

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $C_6H_5CH_2CN(A)$ et $3,4Cl_2C_6H_3CH_2CN(G)$.

0,0158 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_A ramené à 0,0158 g. D'_A	D_G	$D_{mél.}$
240	0,462	0,362	0,363
245	0,524	0,325	0,326
250	0,588	0,360	0,362
255	0,586	0,412	0,408
260	0,524	0,450	0,451
265	0,412	0,468	0,469
270	0,292	0,410	0,408
275	0,225	0,316	0,312
280	0,179	0,240	0,238
290	0,152	0,170	0,170
300	0,142	0,149	0,146 (isoabsorption)
310	0,179	0,150	0,151
320	0,211	0,146	0,148
330	0,250	0,133	0,135
340	0,290	0,111	0,110
350	0,505	0,202	0,199
360	0,833	0,359	0,360

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène
3,4-dichloré (100 % 3,4- Cl_2).

Tableau XV

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $mClC_6H_4CH_2CN(C)$ et $pClC_6H_4CH_2CN(D)$.

0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

(voir tableau VIII pour D_C et D_D)

λ	$D_D - D_C$	$D_{mél. 1}$	$D_{mél. 1, corr. Dm. 1}$	$D_{m. 1} D_C$	$D_{mél. 2}$	$D_{mél. 2, corr. Dm. 2}$	$D_{m. 2} D_C$	$D_{mél. 3}$	$D_{mél. 3, corr. Dm. 3}$	$D_{m. 3} D_C$	% en stilbène para chloré		
240	0,043	0,320	0,340	0,039	0,318	0,333	0,028	0,311	0,335	0,030	81	65	70
245	0,029				0,342	0,359	0,018	0,333	0,359	0,018		62	62
250		0,380			0,391			0,381	(isoabsorpt.)				
275	0,041				0,237	0,248	0,031	0,229	0,247	0,030		75	73
280	0,054	0,181	0,193	0,037	0,184	0,193	0,037	0,181	0,195	0,039	68	69	72
290	0,049	0,141	0,150	0,034	0,148	0,150	0,034	0,142	0,153	0,037	69	69	75
300	0,038	0,129	0,137	0,025	0,132	0,138	0,026	0,129	0,139	0,027	65	69	71
310	0,030	0,135	0,144	0,022	0,136	0,143	0,021	0,137	0,147	0,025	73	70	83
320	0,028				0,144	0,154	0,020	0,143	0,154	0,023		71	82
330	0,024				0,152	0,159	0,016	0,146	0,157	0,014		66	58
340	0,034				0,155	0,163	0,015	0,153	0,164	0,016		62	67
350	0,045	0,280	0,298	0,033	0,282	0,296	0,031	0,273	0,294	0,029	73	68	64
											$\bar{m} = 69,8$		
											$E_{qm} = 6,2$		

$$\frac{k_D}{k_C} = 2,3 \pm 0,9$$

Tableau XVI

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $m\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}(\text{C})$ et $p\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}(\text{E})$.

0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_C	D_E	$D_{\text{mél1}}$	$D_{\text{m.1}}$	$D_{\text{mél2}}$	$D_{\text{m.2}}$	$\frac{D_C}{D_E}$	$\frac{D_{\text{m.1}}}{D_E}$	$\frac{D_{\text{m.2}}}{D_E}$	% C_1	% C_2
230	0,355	0,374	0,389	0,362	0,388	0,361	0,000				
235	0,312	0,319			0,347	0,323					
240	0,305	0,292	0,323	0,301	0,325	0,304					
245	0,341	0,295	0,322	0,300	0,319	0,297	0,046	0,005	0,002	11	4
250	0,408	0,326	0,359	0,334	0,359	0,334	0,082	0,008	0,008	10	10
255	0,455	0,356	0,394	0,366	0,398	0,370	0,099	0,010	0,014	10	14
260	0,473	0,363	0,402	0,374	0,400	0,372	0,110	0,011	0,009	10	8.2
265	0,441	0,336	0,372	0,346	0,370	0,344	0,105	0,010	0,008	10	7.6
270	0,300	0,282	0,303	0,282	0,305	0,284					
280	0,156	0,179	0,188	0,175	0,189	0,176					
290	0,116	0,143	0,149	0,139	0,150	0,140					
300	0,112	0,117	0,123 (isoabs.)		0,123						
310	0,122	0,115	0,127	0,118	0,128	0,119					
320	0,131	0,121	0,130	0,121	0,132	0,123					
330	0,143	0,124	0,136	0,126	0,134	0,125					
340	0,148	0,128	0,140	0,130	0,138	0,129					
350	0,265	0,233	0,253	0,236	0,252	0,235					
360	0,452	0,396	0,430	0,400	0,431	0,401					
										$\overline{m} = 9,5$ Eqm = 2,5	

$$\frac{k_E}{k_C} = 9,5 \pm 2,5$$

Tableau XVII

Densités optiques relatives
au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $m\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}(\text{C})$ et $p\text{IC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}(\text{F})$.
0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_F ramené à 0,0141g. D_F^1	D_C	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé D_m	$D_C - D_F$	$D_m - D_F$	% en stilbène m. chloré
230	0,309	0,355	0,322	0,312			
235	0,320	0,312	0,331	0,320			
240	0,292	0,305	0,305	0,292			
245	0,301	0,341	0,310	0,300			
250	0,315	0,408	0,333	0,322	0,093	0,007	7,5
255	0,333	0,455	0,352	0,340	0,122	0,007	5,8
260	0,346	0,473	0,368	0,356	0,127	0,010	7,9
265	0,323	0,441	0,340	0,329	0,118	0,006	5,1
270	0,277	0,300	0,288	0,276			
275	0,224	0,217	0,229 (isoabsorption)				
280	0,188	0,156	0,195	0,188			
290	0,157	0,116	0,161	0,155			
300	0,129	0,112	0,134	0,129			
310	0,117	0,122	0,123 (isoabsorption)				
320	0,111	0,131	0,120	0,116			
330	0,113	0,143	0,120	0,116			m = 6,6 Eqm = 1,2
340	0,113	0,148	0,120	0,116			
350	0,200	0,265	0,212	0,204			
360	0,342	0,452	0,362	0,349			

$$\frac{k_F}{k_C} = 14,1 \pm 3,5$$

Tableau XVIII

Densités optiques relatives au
mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $\text{pClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(D)}$ et $\text{pBrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(E)}$
0,0163 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

$$\frac{k_E}{k_D} = 1,6 \pm 0,3$$

$$\bar{m} = 61,5$$

$$E_{qm} = 4,4$$

λ	D_E ramené à 0,0163 g. D'_E	D_F	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé $D_{\text{m.}}$	$D'_E - D_F$	$D_{\text{m.}} - D_F$	% en stilbène p. chloré
450	0,321	0,310	0,310 (isoabsorption)		PREMIERE EXPERIENCE.		
230	0,510	0,434	0,452	0,460	0,076	0,026	34
235	0,448	0,370	0,400	0,406	0,078	0,036	46
240	0,402	0,339	0,354	0,360	0,063	0,021	33
245	0,427	0,342	0,368	0,374	0,085	0,032	38
250	0,475	0,378	0,410	0,417	0,097	0,039	40
255	0,518	0,412	0,445	0,452	0,106	0,040	38
260	0,521	0,425	0,450	0,458	0,096	0,033	34
265	0,467	0,390	0,415	0,422	0,077	0,032	41
270	0,387	0,329	0,348	0,354	0,058	0,025	43
275	0,298	0,256	0,269	0,273	0,042	0,017	40
280	0,243	0,207	0,219	0,222	0,036	0,015	41
285	0,209	0,176	0,188	0,191	0,033	0,015	45
290	0,191	0,166	0,173	0,176	0,025	0,010	40
300	0,173	0,136	0,149	0,151	0,037	0,015	40
310	0,191	0,133	0,149	0,151	0,048	0,018	38
320	0,184	0,140	0,155	0,157	0,044	0,017	39
330	0,193	0,144	0,162	0,165	0,049	0,021	43
340	0,199	0,148	0,160	0,163	0,041	0,015	37
350	0,358	0,270	0,300	0,305	0,088	0,035	40
360	0,601	0,462	0,505	0,513	0,139	0,051	37
450	0,321	0,310	0,325 (isoabsorption)		DEUXIEME EXPERIENCE		
230	0,510	0,434	0,485	0,460	0,076	0,026	34
235	0,448	0,370	0,420	0,407	0,078	0,050	47
240	0,402	0,339	0,375	0,364	0,063	0,025	40
245	0,427	0,342	0,385	0,373	0,085	0,031	36
250	0,475	0,378	0,430	0,417	0,097	0,039	40
255	0,518	0,412	0,460	0,446	0,106	0,034	32
260	0,521	0,425	0,468	0,453	0,096	0,028	29
340	0,199	0,148	0,174	0,168	0,051	0,020	39
350	0,358	0,270	0,312	0,302	0,088	0,032	36
360	0,601	0,462	0,525	0,509	0,139	0,047	34

Tableau XIX

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $pClC_6H_4CH_2CN(D)$ et $pIC_6H_4CH_2CN(F)$.

0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	$\frac{D_F}{D'_F}$ ramené à 0,0141 g.	D_D	$D_{mél.}$	$D_{mél.}$ corrigé D_m	$D_D - D'_F$	$D_m - D'_F$	% en stilbène p. chloré
230	0,309	0,442	0,363	0,354	0,133	0,045	34
235	0,321	0,388	0,342	0,334	0,067	0,013	20
240	0,293	0,348	0,318	0,310	0,055	0,017	31
245	0,301	0,370	0,320	0,312	0,069	0,011	16
250	0,316	0,411	0,347	0,338	0,095	0,022	23
255	0,334	0,448	0,372	0,363	0,114	0,029	25
260	0,346	0,451	0,380	0,371	0,105	0,025	24
265	0,323	0,403	0,350	0,342	0,080	0,019	24
270	0,278	0,335	0,296	0,289	0,057	0,011	19
290	0,157	0,165	0,165 (isoabsorption)				
310	0,117	0,152	0,130	0,127	0,035	0,010	28
320	0,112	0,159	0,128	0,125	0,047	0,013	27
330	0,113	0,167	0,130	0,127	0,054	0,014	26
340	0,113	0,172	0,132	0,129	0,059	0,016	27
350	0,200	0,310	0,235	0,225	0,110	0,025	23
360	0,343	0,520	0,395	0,386	0,177	0,043	24
370	0,545	0,810	0,622	0,607	0,265	0,062	23
380	0,792	1,090	0,875	0,854	0,298	0,062	21
390	1,012	1,372	1,129	1,100	0,360	0,088	24
400	1,169	1,540	1,308	1,276	0,371	0,107	28
							$\bar{m} = 25,1$
							Eqm= 4,2

$$\frac{k_F}{k_D} = 3 \pm 0,6$$

Tableau XX

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $\text{pBrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(E)}$ et $\text{pIC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(F)}$.

0,0163 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_F ramené à 0,0163 g. D'_F	D_E	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé $D_{\text{m.}}$	$D_E - D'_F$	$D_{\text{m.}} - D'_F$	% en stilbène p. bromé
230	0,358	0,434	0,410	0,389	0,076	0,031	40,5
240	0,338	0,339	0,352	(isoabsorption)			
350	0,231	0,270	0,260	0,250	0,039	0,019	48,5
360	0,395	0,460	0,445	0,423	0,065	0,028	43
370	0,627	0,735	0,699	0,672	0,108	0,045	42
					$D'_F - D_E$	$D'_F - D_{\text{m.}}$	
440	0,680	0,640	0,690	0,663	0,040	0,017	42,5
450	0,375	0,310	0,363	0,349	0,065	0,026	40
460	0,157	0,105	0,137	0,132	0,052	0,025	48
							$\bar{m} = 43,5$ $E_{\text{qm}} = 3,6$

$$\frac{k_F}{k_E} = 1,3 \pm 0,2$$

Tableau XXI

Densités optiques relatives
au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $\text{pMeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(B)}$ et $\text{pIC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(F)}$.
0,0187 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_B ramené à 0,0187 g. D'_B	D_F	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé D_m .
230	0,585	0,410	0,435	0,414
235	0,561	0,425	0,439	0,418
240	0,552	0,388	0,410	0,390
245	0,592	0,400	0,420	0,400
250	0,650	0,418	0,445	0,423
260	0,585	0,458	0,485	0,462
270	0,310	0,368	0,387	0,368
280	0,212	0,250	0,258	0,246
290	0,194	0,208	0,211	
320	0,261	0,148	0,154	0,147
340	0,358	0,150	0,162	0,154
350	0,582	0,265	0,283	0,269
360	0,928	0,453	0,480	0,456

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène
para iodé (100 % p.I).

Tableau XXII

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $\text{pMeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(B)}$ et $\text{pClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(D)}$.
0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_B ramené à 0,0141 g. D'_B	D_D	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé
230	0,442	0,442	0,410 (isoabsorption)	
235	0,423	0,388	0,360	0,388
240	0,416	0,348	0,322	0,347
245	0,447	0,370	0,342	0,369
250	0,491	0,411	0,380	0,410
255	0,496	0,448	0,412	0,444
270	0,233	0,335	0,307	0,331
280	0,161	0,210	0,194	0,209
290	0,147	0,165	0,155	0,167
320	0,197	0,159	0,149	0,160
340	0,270	0,172	0,163	0,174
350	0,440	0,310	0,289	0,311
360	0,700	0,520	0,480	0,517
370	1,009	0,810	0,748	0,806
380	1,300	1,090	1,010	1,088
390	1,500	1,372	1,275	1,370
400	1,572	1,540	1,430	1,539
410	1,362	1,522	1,415	1,523

Le spectre du mélange est superposable au spectre du stilbène
para chloré (100 % p. Cl).

Tableau XXIII

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $\text{pMeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(B)}$ et $\text{mClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN(C)}$.

0,0141 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_B ramené à 0,0141 g. D'_B	D_C	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé D_m	$D'_B - D_C$	$D_m - D_C$	% en stilbène p. méthylé
230	0,442	0,355	0,361	0,355	0,087	0,000	0
235	0,423	0,312	0,332	0,326	0,111	0,014	12,6
240	0,416	0,305	0,316	0,311	0,111	0,006	5,5
245	0,446	0,341	0,346	0,341	0,105	0,000	0
250	0,491	0,408	0,415	0,409	0,083	0,001	1,2
255	0,496	0,455	0,462	0,455	0,034	0,000	-
260	0,441	0,473	0,478	0,470	0,032	0,003	9,4
265	0,346	0,441	0,448	0,441	0,095	0,000	0
275	0,179	0,217	0,218	0,215	0,038	0,002	5,25
280	0,161	0,156	0,161 (isoabsorption)				
290	0,146	0,116	0,120	0,118	0,030	0,002	6,6
300	0,144	0,112	0,115	0,113	0,032	0,001	3,1
310	0,165	0,122	0,129	0,127	0,043	0,005	11,5
320	0,197	0,131	0,141	0,139	0,068	0,008	11,8
330	0,232	0,143	0,152	0,149	0,089	0,006	6,8
340	0,270	0,148	0,161	0,158	0,122	0,010	8,2
350	0,440	0,265	0,283	0,279	0,175	0,014	8
360	0,700	0,452	0,480	0,472	0,248	0,020	8

$\bar{m} = 6,1$
 $E_{qm} = 4,25$

$$\frac{k_C}{k_B} = 15,6 \pm 7$$

Tableau XXIV

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre $3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}(\text{G})$ et $p\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}(\text{D})$.

0,0158 g. de mélange dans 250 cc d'alcool.

λ	D_G	D ramené à 0,0158 g. $\frac{D}{D}$	$D_{\text{mél.}}$	$D_{\text{mél.}}$ corrigé D_m	$D_D - D_G$	$D_{\text{m.}} - D_G$	% en stilbène p. chloré
245	0,325	0,416	0,338	0,327	0,091	0,002	2,2
250	0,360	0,460	0,378	0,366	0,100	0,006	6
255	0,412	0,504	0,420	0,416	0,092	0,004	4,4
280	0,240	0,236	0,246 (isoabsorption)				
330	0,133	0,188	0,140	0,135	0,045	0,002	4,5
340	0,111	0,193	0,122	0,118	0,082	0,007	8,5
350	0,202	0,348	0,220	0,213	0,146	0,011	7,5
360	0,359	0,584	0,390	0,378	0,225	0,019	8,5
							$\bar{m} = 6,2$
							$E_{\text{qm}} = 2,5$

$$\frac{k_G}{k_D} = 15,1 \pm 5$$

Tableau XXV

Densités optiques relatives

au mélange stilbénique obtenu lors de la réaction de
compétition entre 3,4-Cl₂C₆H₃CH₂CN(G) et pIC₆H₄CH₂CN(F).

0,0158 g. de stilbène dans 250 cc d'alcool.

λ	D_F ramené à 0,0158 g. D'_F	D_G	$D_{\text{mél.}}$	$D_G - D'_F$	$D_{\text{m.}} - D'_F$	% en stilbène 3,4 dichlo- ré
230	0,347	0,480	0,460	0,133	0,113	85
235	0,360	0,453	0,435	0,093	0,075	81
240	0,329	0,362	0,362			
255	0,374	0,412	0,411			
260	0,388	0,450	0,438	0,062	0,050	81
265	0,362	0,468	0,453	0,106	0,091	86
270	0,312	0,410	0,400	0,098	0,088	90
275	0,252	0,316	0,310	0,064	0,058	90
280	0,212	0,240	0,240			
290	0,176	0,170	0,174	(isoabsorption)		
300	0,145	0,149	0,147			
310	0,131	0,150	0,146			$\bar{m} = 85,5$
320	0,125	0,146	0,143			$E_{\text{qm}} = 4$

$$\frac{k_G}{k_F} = 5,9 \pm 2$$

TROISIEME PARTIE

SYNTHESE DES MATIERES PREMIERES

La synthèse des nitriles se réalise en trois opérations distinctes :

- 1° on prépare d'abord le toluène mono- ou polychloré;
- 2° on transforme ensuite ce dernier en chlorure de benzyle correspondant;
- 3° et on procède enfin à la cyanuration.

Mis à part le trichloro-2, 4, 6 toluène, les produits de départ peuvent tous être acquis dans le commerce. Cependant, la similitude des constantes physiques des différents chlorotoluènes isomères rend impossible tout contrôle du degré de pureté des échantillons commerciaux.

Dans ces conditions, on a jugé indispensable de les synthétiser par des voies inambigües d'autant que les produits intermédiaires et les nitriles isomères sont souvent impossibles à distinguer; en particulier, il ne serait pas possible de scinder les nitriles m. et p. chlorophénylacétiques même par chromatographie en phase vapeur. L'expérience a montré en effet que les temps de rétention des deux isomères sur la colonne sont identiques.

Les nitriles VI et VII ne sont pas encore décrits. Les autres ne le sont qu'imparfaitement.

1. Les chlorotoluènes

Deux méthodes permettent d'obtenir les chlorotoluènes : la chloration directe du toluène et la substitution par le chlore du groupement aminé de la toluidine correspondante.

a) chloration directe du toluène

Cette méthode manque de sélectivité. Elle implique toujours la formation d'isomères dont la parenté des constantes physiques rend toute séparation malaisée voire impossible. (1)

Ces difficultés de séparation d'isomères inhérentes à cette méthode ont été mises en évidence dans la synthèse du dichloro-2, 6 toluène obtenu par chloration catalytique du p. nitrotoluène.

Le trichloro-2, 4, 6 toluène a été lui aussi obtenu par chloration directe mais dans ce cas la formation d'isomères n'est pas à craindre.

b) substitution par le chlore de la toluidine correspondante

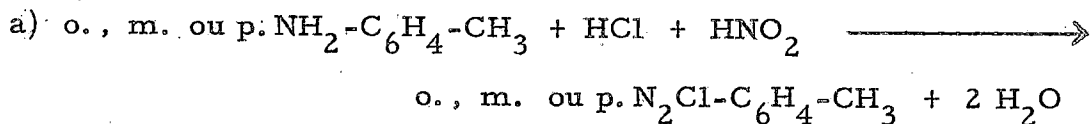
On utilise comme produits de départ les toluidines pures. Les écarts en point d'ébullition des nitrotoluènes dont ils proviennent permettent de différencier exactement l'o. nitrotoluène et par conséquent l'o. toluidine des deux autres isomères. Les points de fusion des p. et m. toluidines sont suffisamment différents que pour s'assurer de leur degré de pureté et pour les purifier au besoin.

Aussi, afin d'éviter toute confusion possible quant à la position exacte du chlore dans le noyau, on passe de préférence par le diazoïque de la toluidine pure correspondante qu'une réaction de Sandmeyer transforme avec certitude en chlorotoluène attendu.

Nous avons utilisé cette méthode pour l'obtention des trois toluènes monochlorés et du 2, 4 - dichloré.

1) Chloro - 2, - 3 et - 4 toluènes

On réalise une diazotation de la toluidine correspondante suivie d'une substitution par le chlore par réaction de Sandmeyer en présence de chlorure cuivreux :

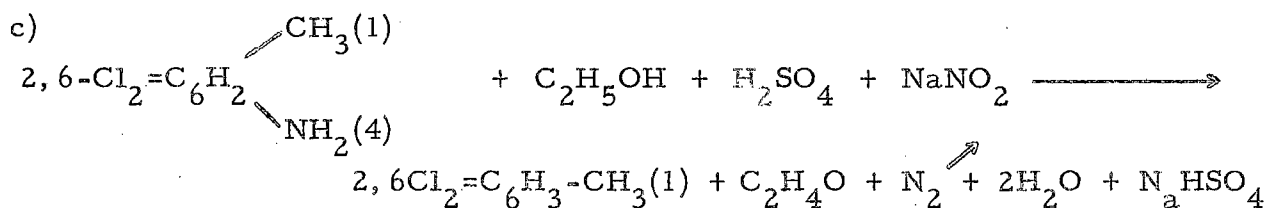
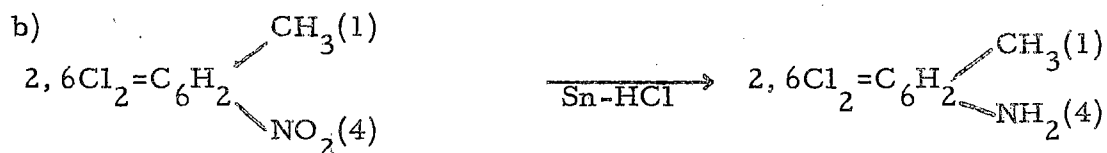


a) et b) suivre les indications de Synth. Org. (2)

o., m. et p. Eb₁₀ = 46-7°C; Rdt = 79 %

2) Dichloro - 2, 4 toluène

On utilise une technique semblable à celle conduisant aux monochlo-



a) suivre les indications de la littérature (4)

Remarque : il est de la plus grande importance de pousser la chloration à fond en contrôlant l'augmentation en poids correspondant. Faute de quoi, on obtient en fin de réaction un mélange de trois produits, les deux isomères dichlorés et le chloro-2 nitro-4 toluène, ce dernier ayant le même point de fusion (65°C) que le dichloro-2, 6 nitro-4 toluène.

Fines aiguilles incolores. F. : 65°C; Rdt = 10 %

Analyse : $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCl}_2$ Calc.%: Cl 34, 41

Tr. : 34, 23

b) suivre les indications de la littérature (4)

F. = 56-7°C; Rdt = 80 %

c) suivre les indications de la littérature (5)

Eb_{10} = 76°C; Rdt = 25 %

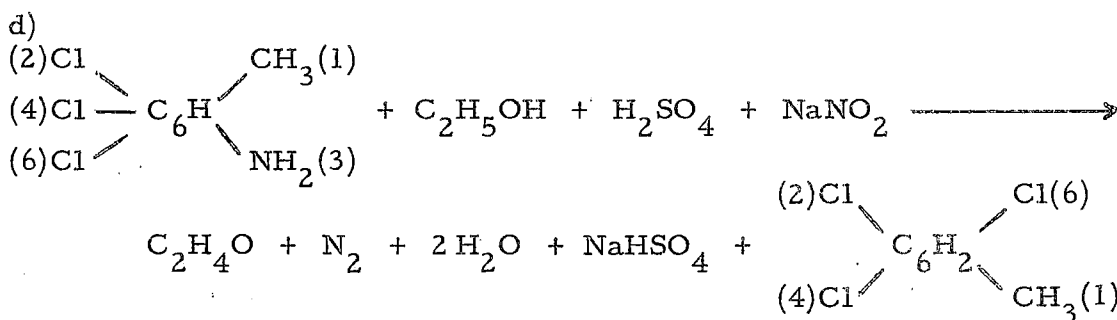
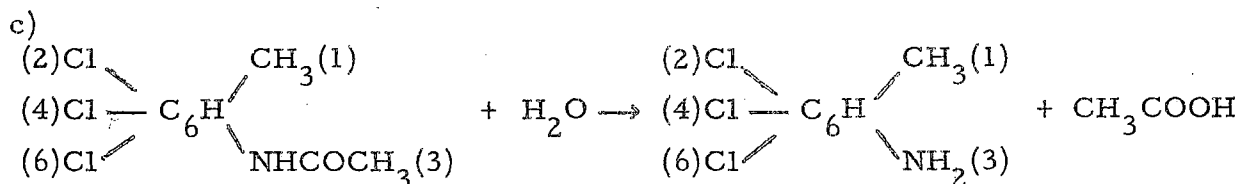
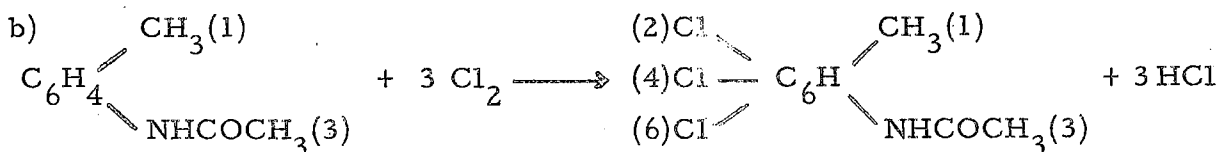
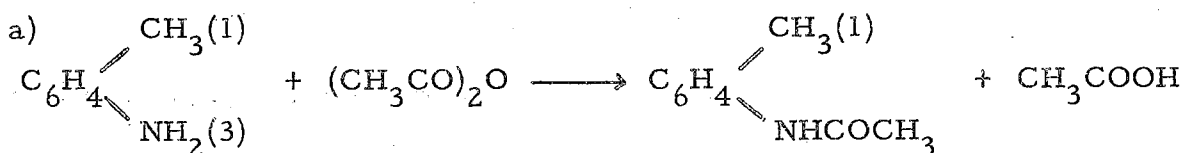
Analyse $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ Calc. % : Cl 44, 09

Tr. : 44, 00

4) Trichloro-2, 4, 6 toluène

Le produit de départ est la m. toluidine. On protège le groupement aminé en le transformant en groupement acétylaminé. Le m. toluidide correspondant est chloré sous l'action simultanée du chlorate de sodium et de l'acide chlorhydrique. On obtient le trichloro-2, 4, 6 acétotoluidide. On revient à l'aminé par hydrolyse du groupement acétylaminé et on obtient finalement le trichloro-2, 4, 6 toluène par élimination du groupement aminé par

diazotation :



a) suivre les indications de la littérature (6).

Rdt = 80 %

b) suivre les indications de la littérature (6)(7).

Rdt = 70 %

c) suivre les indications de la littérature (5)

Fines aiguilles blanches et brillantes. F. : 77-8° C; Rdt = 85 %

d) suivre les indications de la littérature (5)

F. : 33-34° C. Eb₈ = 110° C

Analyse : C₇H₅Cl₃ Calc. % : Cl 54,47

Tr. : 54,28

5) Dichloro-3,4 toluène

Produit commercial.

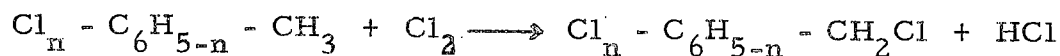
$Eb_{10} = 85^{\circ} C$

Analyse : $C_7H_6Cl_2$ Calc. % : Cl 44,09

Tr. : 43,72

2. Les chlorures de chlorobenzyle

Les chlorures de chlorobenzyle s'obtiennent par chloration photo-chimique dans la chaîne latérale des chlorotoluènes correspondants :



1) chloration des monochlorotoluènes en phase vapeur

Les trois monochlorotoluènes obtenus se prêtent bien à la photo-chloration en phase vapeur suivant le procédé et dans l'appareillage mis au point dans ce laboratoire (8).

Les rendements sont pratiquement équivalents dans la chloration des trois monochlorotoluènes (70 %). Cependant on remarque que le chloro-2 toluène se laisse plus difficilement chlorer que les autres et il importe de réduire la vitesse du flux de chlore si l'on veut que celui-ci participe entièrement à la réaction.

2) chloration des autres chlorotoluènes en phase liquide

Pour les dichloro- et trichloro-toluènes, la photochloration a été menée en phase liquide, sans solvant, à la température de 70-80° C. Les chloration des composés ayant un ou deux chlore en position ortho sont beaucoup plus lentes. Néanmoins, en poursuivant la réaction jusqu'à l'augmentation en poids correspondant à un peu moins d'un atome de chlore dans la molécule de départ, les rendements en produits photochlorés voisinent les 90 %.

Chlorure de chloro-2 benzyle $Eb_{10} = 94-95^{\circ} C$

Chlorure de chloro-3 benzyle $Eb_{16} = 98-99^{\circ} C$

Chlorure de chloro-4 benzyle $Eb_{15} = 96^{\circ} C$

Chl. de dichloro-2,4 benzyle $Eb_{10} = 115-7^{\circ} C$

Chl. de dichloro-3,4 benzyle $Eb_{10} = 122-3^{\circ} C$

Chl. de dichloro-2, 6 benzyle $Eb_{10} = 115-7^{\circ} C$ F. = $39-40^{\circ} C$

Chl. de trichl. -2, 4, 6 benzyle $Eb_8 = 141-2^{\circ} C$

3. Les nitriles chlorophénylacétiques

Suivre les indications de la littérature (9)

Pour avoir des nitriles exempts de arbylamines qui confèrent au nitrile une odeur désagréable et qui les font brunir après quelques temps; il suffit de les agiter avec un volume égal d'une solution à 10 % d'acide chlorhydrique. Après décantation, lavage avec une solution saturée en bicarbonate de soude et extraction à l'éther, on sèche sur chlorure de calcium, on élimine l'éther et on redistille le nitrile sous pression réduite.

SYNTHESES ET CARACTERISTIQUES DES NITRILES X-Ar-CH₂CN

Nitriles	Réactifs	Procédés	F °C	Eb ₁₀ °C	%Clcalc 23,40 % Cl trouvé	d ₄ ³⁰ d ₄ ⁴⁵	n _D ³⁰	RM _D calc 40,15 RM _D tr.
IV. 2-Cl	2-NH ₂ ArCH ₃	Chloration par Sandmeyer Chloration la- térale. Cyanu- ration. Rdt=40%	24	123	23,26	1,19012 1,17595	1,540	40,0
II. 3-Cl	3-NH ₂ ArCH ₃	idem		136	23,35	1,18064 1,16650	1,539	40,2
III. 4-Cl	4-NH ₂ ArCH ₃	idem	30	136	23,32	1,17780 1,16455	1,539	40,3
					%Clcalc	%Cltr	%Ncalc	%N tr.
I. 3,4Cl ₂	3,4-Cl ₂ ArCH ₃	Chloration la- térale. Cyanu- ration. Rdt=70%	36	163	38,11	38,10	7,52	
V. 2,4Cl ₂	2,4(NH ₂) ₂ ArCH ₃	Cf IV. Rdt=50%	58	146	38,11	38,05	7,52	7,505 **
VI. * 2,6Cl ₂	2,6Cl ₂ 4NO ₂ ArCH ₃	Réduction. Désamination. Chloration la- térale. Cyanu- ration. Rdt=15%	74	158	38,11	38,10	7,52	7,48 ***
VII. * 2,4,6Cl ₃	3-NH ₂ ArCH ₃	Acétylation. Chloration nu- cléaire. Dés- acétylation. Désamination. Chloration la- térale. Cyanu- ration. Rdt=9%	110		48,24	48,20	6,35	6,34 ****

* Ces composés ne sont pas décrits

** Moyenne de 2 mesures

*** Moyenne de 3 mesures

**** Moyenne de 4 mesures

BIBLIOGRAPHIE

Introduction

- (1) A. Bruylants, Indust. Chim. belge, 1952, 17, 755-771.
A. Bruylants, E. Braye et A. Schonne, Helv. chim. Acta, 1952, 35, 1127-1139.
A. Bruylants, E. Braye et A. Schonne, Chim. et Ind., 1952, 68, 351-356.
A. Bruylants, E. Braye et A. Schonne, Bull. Soc. Chim. belges, 1953, 62, 155-171.
J. Segers et A. Bruylants, Helv. chim. Acta, 1957, 11, 562-568.
A. Areschka et A. Bruylants, Bull. Soc. Chim., 1958, 496-501.
R. Franiau, thèse de licence (1957).
G. Lambert, thèse de licence (1958).
S. Jerumanis et M. Piraux, XXXI^e Congrès Int. Chim. Ind., Liège (1958).
(2) P. Heinrich, Mémoire de doctorat, Fribourg, 1942, et L. Chardonnens.

Première partie

§ 1. Etude spectrographique.

- (1) J. Vekemans, travaux inédits.
(2) Marshall et Acree, Amer. chem. J. Soc., 1913, 49, 127.
G. Lambert, thèse de licence, 1958.

§ 2. Synthèses des cyanostilbéniques.

- (1) P. Heinrich, voir ci-dessus.
(2) A. Bruylants, Ind. chim. belge, 1952, 17, 764.

Deuxième partie

- (1) J. C. Jungers, Cinétique chimique appliquée, Ed. Technip. 1958, 145-6
(2) G. Schwarzenbach et E. Rudin, Helv. chim. Acta, 1939, 22, 360.
(3) G. Schwarzenbach et H. Egli, Helv. chim. Acta, 1934, 17, 1183.

Troisième partie

- (1) J. Cohen, H. Dakin, J. chem. Soc., 1901, 79, 1111-1134.
1902, 81, 1326.

(2) E. Fourneau, Synth. Org., 1ère édition, Masson et Cie, 1935, 1, 226-7

(3) H. Erdman, Ber., 1891, 24, 2769.

F. Stouder et R. Adams, J. Amer. chem. Soc., 1927, 49, 2044.

(4) W. Davies, J. chem. Soc., 1922, 121, 812-3.

(5) F. Chattaway et R. Evans, J. chem. Soc., 1896, 69, 850.

(6) J. Cohen et H. Dakin, J. chem. Soc., 1902, 81, 1335.

(7) F. Reverdin et P. Crépieux, Ber., 33, 2504.

(8) M. Tits, R. Dauby, A. Bruylants, Bull. Soc. chim. belges, 1949, 58,
311.
